

Strahlenchemie wäßriger Lösungen aliphatischer Chlorverbindungen

von

JAKOB SCHWIBACH

3

1961

Strahlenchemie wäßriger Lösungen
aliphatischer Chlorverbindungen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Jakob Schwibach
aus
Pfarrkirchen (Bayern)

März 1961



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10.5.1961

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt, dessen Vorstand, meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G.-M. Schwab ich für lehrreiche Diskussionen und vielfache Unterstützung herzlich danken möchte.

Herrn Dr. K. Pfoertner danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundlich gewährte Hilfe.

Die verwendete Apparatur wurde mit Mitteln des Bundesatomministeriums beschafft, wir möchten dafür unseren Dank ausdrücken.

Besonderen Dank schulde ich der Studienstiftung des deutschen Volkes für die Verlängerung meines Studienstipendiums bis zum Abschluß dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555620_0043

Inhaltsverzeichnis.

Seite:

1)	Abschnitt 1)	<u>Einleitung.</u>
1)	"	Absatz I) Stand der Literatur.
3)	"	II) Dosisbegriff.
6)	"	III) Problemstellung.
7)	Abschnitt 2)	<u>Energieabsorption.</u>
7)	"	Absatz I) Ableitung der Formeln.
14)	"	II) Massenschwächungs- und Energieabsorptionskoeffizienten.
19)	"	III) Umrechnungsfaktoren.
25)	"	IV) Zur Verwendung der Röntgeneinheit im Gebiet von 10-200 keV.
26)	"	V) Diskussion der Arbeit von ANDREWS - Unterschied von Bestrahlungs- und Energiedosis.
29)	Abschnitt 3)	<u>Beschreibung der Apparatur.</u>
29)	"	Absatz I) Geometrische Anordnung.
31)	"	II) Bestrahlungsküvetten.
32)	"	III) Spektrum unserer Strahlung.
35)	Abschnitt 4)	<u>Frickeeichung.</u>
35)	"	Absatz I) Vorschrift.
36)	"	II) Meßergebnisse.
37)	"	III) Schichtdickeneinfluß.
41)	Abschnitt 5)	<u>Versuchsdurchführung.</u>
43)	Abschnitt 6)	<u>Analytik.</u>
43)	"	Absatz I) pH-Messung.
43)	"	II) Potentiometrische Titration.
48)	"	III) Chloridbestimmung.
51)	Abschnitt 7)	<u>Ausbeute-Dosiskurven.</u>
51)	"	Absatz I) Gebildete Produkte in Chloralhydratlösungen.
52)	"	II) G-Wertbestimmung.
53)	"	III) Ausbeute-Dosiskurven bestrahlter Chloralhydratlösungen.
57)	"	IV) Verlauf der Ausbeute-Dosiskurven in CCl ₄ -Lösungen.
61)	"	V) Diskussion.

Inhaltsverzeichnis- Fortsetzung.

Seite:

63)	Abschnitt 8)	<u>Dosisleistungsabhängigkeit von G (HCl).</u>
63)	"	Absatz I) Methode der Anodenstromänderung.
65)	"	II) Weitere Messungen.
66)	"	III) Zusammenfassung der Meßergebnisse.
69)	"	IV) Vergleich mit Literaturergebnissen.
71)	Abschnitt 9)	<u>Konzentrationsabhängigkeit von G (HCl).</u>
71)	"	Absatz I) 10^{-4} -1 m Chloralhydratlösungen.
71)	"	II) 0,0005-0,005 m CCl_4 -Lösungen.
72)	"	III) Diskussion.
76)	Abschnitt 10)	<u>Schichtdickenabhängigkeit von G (HCl).</u>
78)	Abschnitt 11)	<u>Einfluß von Zusätzen.</u>
79)	Abschnitt 12)	<u>Radikaltheorie der Wasserradiolyse.</u>
79)	"	Absatz I) Entstehung und Anfangsverteilung der gebildeten Radikale.
80)	"	II) Die sog. "Vorwärtsreaktion".
80)	"	III) Die sogen. "Rückreaktion".
80)	"	IV) Einfluß von gelöstem O_2 .
81)	"	V) Die Produktreaktion.
83)	Abschnitt 13)	<u>Chemismus der HCl-Bildung.</u>
87)	Abschnitt 14)	<u>Kinetik der HCl-Bildung.</u>
87)	"	Absatz I) Definitionen und Abkürzungen.
87)	"	II) Die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale.
88)	"	III) Die Rückreaktionen der freien Radikale.
89)	"	IV) Produktreaktion als einfache Folgereaktion.
90)	"	V) Produktreaktion als konkurrierende Radikal-Substratreaktion.
91)	"	VI) Produktreaktion als Kettenreaktion.
92)	"	VII) Diskussion der Gleichungen.
95)	"	VIII) Produktreaktion als strahlungs- induzierte Kettenreaktion.
99)	Abschnitt 15)	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.</u>

Literaturverzeichnis.

Lebenslauf.

Abschnitt 1)

Einleitung.

I) Stand der Literatur.

Organische Chlorverbindungen werden in verdünnter, luft-gesättigter, wässriger Lösung durch energiereiche Strahlen zersetzt. Als leicht nachweisbares Hauptprodukt entsteht HCl.

Ältere Arbeiten von MINDER^{(1),(2),(3),(4),(5)}, die noch ohne Kenntnis der Radikaltheorie der Wasserradiolyse ausgeführt wurden, befaßten sich mit der Kinetik der HCl-Bildung in wässrigen Lösungen von CHCl_3 und CCl_4 . Über einen Mechanismus der HCl-Bildung, auf der Basis der Radikaltheorie, liegen nur die neuen Arbeiten von TEPLY⁽⁶⁾ (untersuchte CHCl_3) und ARMSTRONG⁽⁷⁾ (untersuchte CH_2ClCOOH) vor. Ähnlich wie in der Photochemie die HCl-Bildung in einer wässrigen Chloressigsäurelösung als Maß des eingestrahnten UV-Lichtes dient, versuchte TAPLIN⁽⁸⁾ CHCl_3 - H_2O -Systeme als Dosimeter für Röntgenstrahlung zu verwenden.

ANDREWS⁽⁹⁾ untersuchte wässrige Lösungen von CHLORALHYDRAT und empfahl ihre Verwendung als chemische Dosimeter. In der 1 molaren Lösung fand er eine, für wässrige Lösungen außerordentlich hohe spezifische HCl-Ausbeute, die eine Kettenreaktion anzeigt. FREEMAN^{(10),(11)} und PLATFORD⁽¹²⁾ haben sodann die 1 m Chloralhydratlösung genauer untersucht.

Weitere Arbeiten über die Bestrahlung verdünnter wässriger Lösungen organischer Chlorverbindungen liegen in der Literatur nicht vor. Eine Zusammenfassung der vorliegenden Literaturergebnisse gibt Tabelle 1. In ihr ist angegeben: die gefundene spezifische HCl-Ausbeute, ausgedrückt als $G(\text{HCl})$ (i.e. Anzahl Moleküle HCl gebildet pro 100 eV absorbierter Energie), in Abhängigkeit von Verbindung, Konzentration der Lösung, Strahlungsqualität und Dosisleistung. Die Dosisleistungsangaben der einzelnen Autoren mußten dabei -zum besseren Vergleich- auf eine einheitliche Größe umgerechnet werden.

Tabelle 1)

G (HCl) in luftgesättigten, wässrigen Lösungen organischer Chlorverbindungen, nach Angaben der Literatur (zum Teil umgerechnet).

Konzentrat. Mol/l	Strahlung	Dosisleistung eV l ⁻¹ min ⁻¹	G (HCl)	Autor
<u>a)Tetrachlorkohlenstoff</u>				
0,005 m	50 kV x	2·10 ²⁰	3,3	(1)
0,0026 m	B Sr	2-3·10 ¹⁹	10	(6)
<u>b)Chloroform</u>				
0,07 m	150 kVS x	5,5·10 ¹⁹	26,6	(6)
10 ⁻² -10 ⁻⁴ m	"	"	2-20	"
0,07 m	"	1,7-5,5·10 ¹⁹	26,6	"
"	γ Co	1,6·10 ¹⁷	25,8	"
"	B Sr	2-3·10 ¹⁹	24,4	"
0,07 m	250 kVS x		36,5	(3)
"	γ Ra		38,6	"
"	31 MVS x		39	"
0,07 m	0,03-1,2 MeV	2-20·10 ¹⁸	39	(8)
0,01 m	31 kVS x		7,6	(2)
0,001 m	"		4,2	"
<u>c)Monochloressigsäure</u>				
0,01 m	200 kV x	7,4·10 ¹⁸	2	(7)
1 m	"	"	8	"
<u>d)Chloralhydrat</u>				
1 m	200 kVS x	10 ¹⁹	240	(9)
0,1	"	"	74	"
0,01	"	"	38	"
0,001	"	"	27	"
10 ⁻³ - 1 m	50-200 kVS	1-40·10 ¹⁹	27-240	"
1 m	γ Co	3-50·10 ¹⁷	600-280	(10)
"	15-23 MVS x	1-20·10 ¹⁸	500-240	"
0,1	B Sr	2,8·10 ¹⁸	100	(12)
0,01	"	"	53	"
1	"	"	390	"
1	"	7-80·10 ¹⁷	550-220	"
5	"	2,8·10 ¹⁸	600	"

II) Dosisbegriff.

Die Umrechnung der in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse bereitet vor allem deswegen prinzipielle Schwierigkeiten, weil die Dosis früher fast ausschließlich in Röntgeneinheiten angegeben wurde. Die Verwendung dieser Einheit ist zunächst recht bequem, vor allem im Gammastrahlengebiet, bedenklich ist aber ihre Verwendung als Maß der absorbierten Energie im Röntgengebiet (darauf wird im Abschnitt 2 eingegangen).

Die spezifische Ausbeute eines strahlenchemischen Experiments ergibt sich in wässrigen Lösungen üblicherweise in Mol pro Liter. Zur Berechnung des G-Wertes, als theoretisch bedeutungsvoller Zusammenhang von Ausbeute und absorbiertener Energie (ähnlich der Quantenausbeute in der Photochemie), ist sodann die Kenntnis der spezifischen Energieabsorption in eV pro Liter notwendig. Sinngemäß hat die Angabe der Ausbeute in Mol/l und die der absorbierten Energie in eV/l zu erfolgen.

Die spezifische Energieabsorption heißt im allgemeinen Sprachgebrauch DOSIS. Wir geben daher die Dosis in eV/l und die Dosisleistung in $\text{eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ an (VOLUMDOSIS).

Exakter ist die Dosis als absorbierte Energie pro Masseneinheit anzusprechen, also eV/g (MASSENDOSIS). Für verdünnte wässrige Lösungen ist aber die Einheit eV/l (Volumdosis) günstiger, wenn man dem Gebrauch des Chemikers folgt, der die spezifische Ausbeute in verdünnten wässrigen Lösungen in Mol/l angibt.

Die Angabe der Dosis in eV/g (bzw. eV/l) hat den besonderen Vorteil, daß sie physikalisch eindeutig und praktisch sinnvoll ist. Zur G-Wert Berechnung benötigt man ja die Kenntnis der absorbierten Energie in eV.

Weiterhin entgeht man den Verwirrungen des Dosisbegriffs, der folgende verschieden definierte Unterbegriffe einschließt:

a) BESTRAHLUNGSDOSIS, ausgedrückt in Röntgeneinheiten.

Sie stellt die mit einer Standard-Ionisationskammer gemessene Energieabgabe einer Röntgenstrahlung an Luft dar. (Standardionisationskammern sind die sogen. Faßkammern oder auch sogen. Elektronengleichgewichtskammern mit luftäquivalenter Wand).

b) IONENDOSIS, ausgedrückt in Röntgeneinheiten.

Sie stellt die mit einer Hohlraum-Ionisationskammer in einem Phantom -unter Zuhilfenahme des BRAGG-GRAY-Prinzips- ermittelte Energieabgabe an das Phantom dar.

c) ENERGIEDOSIS, auch absorbierte Dosis oder Volumdosis

oder Massendosis genannt. Einheit eV/l, eV/g, erg/g, rad (1 rad = 100 erg/g) oder Grammrontgen. Sie stellt die spezifische Energieabsorption in einem Stoff dar, die mit einem chemischen Dosimeter gemessen sein kann, oder aus der Bestrahlungsdosis oder Ionendosis errechnet wird.

In der neueren Literatur scheint sich die Angabe der Dosis als ENERGIEDOSIS mit der Einheit eV/l und der Dosisleistung entsprechend in $\text{eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ einzubürgern.

Eine Übersicht der in dieser Arbeit benützten Einheiten und Symbole gibt Tabelle 2.

Tabelle 2)

Verzeichnis der in dieser Arbeit benützten Symbole und Einheiten.

kV	Gleichspannung (an einer Röntgenröhre)
kVS	Scheitelspannung "
kV _{eff}	Effektivspannung eines sinusförmigen Wechselstroms
keV	Quantenenergie
keV _{eff}	effektive mittlere Quantenenergie eines Spektrums
keV _{max}	Quantenenergie im Intensitätsmaximum der Bremsstrahlung einer Röntgenröhre
E	Energie allgemein, Strahlungsenergie (eV)
E _{abs}	von einem Stoff absorbierte Energie(eV)
E _{elt}	in Energie von Photo- und Comptonelektronen übergeführte Energie einer Strahlung (eV)
D	Dosis allgemein
D _e	ENERGIEDOSIS (eV/l)
D _r	BESTRAHLUNGSDOSIS (Röntgen)
D	Integraldosis, in einer ausgedehnten Probe
dD	Differentialdosis, an einer bestimmten Stelle
DL	Dosisleistung allgemein (D _e L und D _r L)
J	Intensität (eV cm ⁻² min ⁻¹)
Ø	Fluß (eV cm ⁻²)
r	Röntgen, Definition von 1953, mit W = 34 ev hier
A	Ausbeute (Mol/l)
y	Schwächungskoeffizient, im allgemeinen als Massenschwächungskoeffizient (cm ² /g)
t	Photoabsortionskoeffizient
s	Streukoeffizient, hier gleich dem Comptonschwächungskoeffizienten der KLEIN-NISHINA-Formel gesetzt
s _a	Comptonabsorptionskoeffizient der KL.NISH.-Formel
s _s	Comptonstreukoeffizient der KL.NISH.-Formel
x	Schichtdicke, im allgemeinen als g/cm ²
n	Anzahl Elektronen pro g
q	Dichte
(t+s _a)	Energieabsorptionskoeffizient
F = Fläche	V = Volum
m = Masse	

III) Problemstellung

Organische Chlorverbindungen sind nur selten in Wasser gut löslich. Chloralhydrat aber hat diese Eigenschaft und seine Lösungen geben bei Bestrahlung, wie ANDREWS gezeigt hat, besonders hohe G-Werte. Eine Verwendung von Chloralhydratlösungen als chemische Dosimeter erscheint möglich, vor allem wegen der von ANDREWS gemessenen Dosisleistungsunabhängigkeit des G-Wertes. Allerdings hatte FREEMAN in der 1 m Chloralhydratlösung eine starke Dosisleistungsabhängigkeit gefunden, jedoch mit Gammastrahlung, während ANDREWS mit 50-200 kVS Röntgenstrahlung arbeitete.

Unsere ersten Versuche mit einer 40 kVS Strahlung (Cr-Anode) und einer 45 kVS Strahlung (Mo-Anode) verschiedener Dosisleistung hatten gezeigt, daß auch im Röntgengebiet der G-Wert dosisleistungsabhängig ist. Diese, noch unter ungünstigen experimentellen Bedingungen durchgeführten Versuche sind in der Diplomarbeit SCHWIBACH⁽¹³⁾ beschrieben.

Eine Klärung dieser Frage unter definierteren Versuchsbedingungen erschien wünschenswert und sollte mit einer neuen, für strahlenchemische Arbeiten besser geeigneten Apparatur vorgenommen werden. Der mit dieser neuen Apparatur zugängliche Bereich von Quantenenergie und Dosisleistung erlaubt dabei einen direkten Anschluß der verschiedenen Meßreihen aneinander.

Neben der Ausarbeitung einer zu einem kritischen Vergleich geeigneten Arbeitstechnik war der Ermittlung der in der Probelösung absorbierten Energie besondere Aufmerksamkeit zu widmen, da unsere Eichungen mit dem Frickedosimeter vorgenommen wurden, während die erwähnten Autoren eine Ionisationskammer benützten.

Die Dosisleistungs- und Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen $G(\text{HCl})$ -Werte sollte schließlich mit den Folgerungen der Radikaltheorie verglichen werden.

Abschnitt 2)

Energieabsorption.

Zur Ermittlung der bei Bestrahlung in einer Probe absorbierten Energie bedient man sich eines Dosimeters und mißt damit die am Bestrahlungsort unter bestimmten - konstant zu haltenden - Bedingungen vorliegende Dosisleistung.

Die exakten Methoden, wie Kalorimetrie oder Messung der Ionendosis in einem Phantom entsprechender Zusammensetzung, stehen dem Strahlenchemiker selten zur Verfügung. ANDREWS und FREEMAN haben die BESTRAHLUNGSDOSISLEISTUNG mit einer Ionisationskammer gemessen und in Röntgeneinheiten angegeben. Wir benützten das heute allgemein anerkannte FRICKE-DOSIMETER. Mit diesem chemischen Dosimeter erhält man die ENERGIEDOSISLEISTUNG in $0,8 \text{ n H}_2\text{SO}_4$.

In beiden Fällen wird so die in einem Standard (Luft oder verdünnte Schwefelsäure) absorbierte Energie erhalten. Die Energieabsorption in einer Probe ist daraus zu errechnen.

Diese Umrechnung läßt sich in bestimmten Fällen relativ einfach mit Formeln oder Umrechnungsfaktoren durchführen, welche in der Literatur in verschiedenster Darstellung zu finden sind. Dabei wird aber selten auf den beschränkten Gültigkeitsbereich solcher einfachen Umrechnungen eingegangen und durch unkritische oder auch völlig falsche Benutzung dieser Angaben entstehen vermeidbare Fehler. Insbesondere wird auch versäumt, genügend Angaben über die experimentellen Bedingungen zu machen.

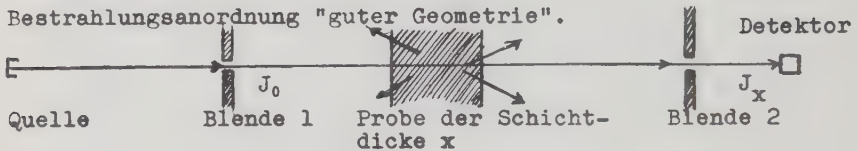
I) Ableitung der Formeln.

Die folgende Ableitung zeigt, wie die Formeln und Umrechnungsfaktoren zur Berechnung der absorbierten Energie in einer Probe aus einer Dosismessung mit einem Standard unter bestimmten Bedingungen aus dem Schwächungsgesetz erhalten werden. Der beschränkte Gültigkeitsbereich folgt aus der Ableitung.

Ausgangspunkt der Ableitung ist die in Abbildung 1 gezeigte Anordnung. Bei dieser Anordnung wird (wegen Blende 2) bei Messung der durchtretenden Strahlungsintensität J_x die in der Probe erzeugte Streustrahlung (Richtungsänderung!) nicht erfaßt. Dies ist der Fall 'guter Geometrie' und es gilt das Schwächungsgesetz.

Abbildung 1)

Bestrahlungsanordnung "guter Geometrie".



Schwächungsgesetz:

$$(1) J_x = J_0 e^{-\gamma x}$$

$$(2) \phi_x = \phi_0 e^{-\gamma x}$$

In dem Bereich von Quantenenergien, den wir hier zu berücksichtigen haben (10-1000 keV), darf man sich auf Photoabsorption und Comptoneffekt beschränken. Die kohärente Streuung erfolgt ohne Änderung der Quantenenergie und die bei Elementen kleiner Ordnungszahl relativ weiche Fluoreszenzstrahlung wird in einer größeren Probe praktisch vollständig wieder absorbiert. Kohärente Streuung und Fluoreszenzstrahlung können daher vernachlässigt werden.

Bei Beschränkung auf Photoabsorption und Comptoneffekt ist der Schwächungskoeffizient als Summe von Photoabsorptionskoeffizient und Comptonschwächungskoeffizient darzustellen:

$$(3) \gamma = \tau + \sigma$$

Der Comptonschwächungskoeffizient ergibt sich aus der KLEIN-NISHINA-Formel als Summe von Comptonabsorptionskoeffizient s_a (berücksichtigt die in Energie von Comptonelektronen übergeführte Strahlungsenergie) und Comptonstreukoeffizient s_s (berücksichtigt die in Energie von gestreuten Quanten übergeführte Strahlungsenergie).

$$(4) s = s_a + s_s$$

Die bevorzugte Vorwärtsstreuung der Comptonelektronen bei höheren Quantenenergien und die Bedingungen des Elektronengleichgewichtes an den Grenzflächen der Probe können zunächst unberücksichtigt bleiben, da sie einfacher durch eine nachträgliche Korrektur erfaßt werden können.

Der Schwächungskoeffizient ist somit darstellbar als:

$$(5) \gamma = (t+s_a) + s_s$$

$(t+s_a)$ wird Energieabsorptionskoeffizient genannt.

Die Änderung des Strahlungsflusses in der Probe der Dicke x bei einer Anordnung wie in Abbildung 1 ergibt sich zu:

$$(6) \phi_0 - \phi_x = \phi_0 (1 - e^{-\gamma x}) = \phi_0 (1 - e^{-(t+s_a+s_s)x})$$

Eine Zerlegung in die durch Absorption und die durch Streuung bewirkte Flußänderung ist nur möglich, wenn $\gamma x \ll 1$, weil nur dann die e -Funktion durch ihre lineare Näherung (7) ausgedrückt werden kann. Gleichung (2) geht dann in Gleichung (8) und Gleichung (6) in Gleichung (9) über.

$$(7) e^{-\gamma x} = 1 - \gamma x, \text{ bei } \gamma x \ll 1$$

$$(8) \phi_x = \phi_0 (1 - \gamma x), \text{ bei } \gamma x \ll 1$$

$$(9) \phi_0 - \phi_x = \phi_0 (\gamma x) = \phi_0 (t+s_a)x + \phi_0 s_s x$$

Damit ist die Änderung des Strahlungsflusses durch Absorption allein mit Gleichung (10) angebbbar:

$$(10) \phi_{abs} = \phi_0 (t+s_a)x$$

Entsprechend ist der in Energie von Photo- und Comptonelektronen (E_{elt}) übergeführte Anteil der auffallenden Strahlungsenergie E_0 durch Gleichung (11) gegeben.

$$(11) E_{elt} = E_0 (t+s_a)x$$

Mit Hilfe von Gleichung (11) läßt sich das Verhältnis der Energieabsorption in verschiedenen Stoffen, zB. Standard und Probe, einfach darstellen durch Gleichung (12).

$$(12) \frac{E_{elt}^{Probe}}{E_{elt}^{Standard}} = \frac{E_0 (t+s_a)x^{Probe}}{E_0 (t+s_a)x^{Standard}}$$

Gleichung (11) und (12) werden oft benützt. Bei gleichem E_0 und x ist danach die Energieabsorption in verschiedenen Stoffen proportional den Energieabsorptionskoeffizienten

dieser Stoffe. Es ist zu beachten, daß diese Gleichung nur im Falle "guter Geometrie" gilt -d.h. bei Vernachlässigbarkeit der Mehrfachstreuung- und auch dann nur bei $y x \ll 1$, wenn die Anwendung der linearen Näherung des Schwächungsgesetzes erlaubt ist.

Der durch Abweichung der linearen Näherung von der e-Funktion bewirkte Fehler ist einfach angebar und in Tabelle 3 für verschiedene Werte von $y x$ dargestellt.

Tabelle 3)

Fehler bei Benützung der linearen Näherung der e-Funktion für verschiedene Werte von $y x$.

In Zeile 1 ist die mit dem Schwächungsgesetz berechnete Intensitätsabnahme in Prozent der einfallenden Intensität für verschiedene Werte von $y x$ angegeben. In Zeile 2 der bei Benützung der linearen Näherung gemachte Fehler in Prozent des richtigen Wertes von Zeile 1.

$y x =$	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,01
Zeile 1	63,2	39,3	18,1	9,5	4,9	0,996
Zeile 2	58,2	27,1	10,3	5,09	2,52	0,4

Aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß für die Praxis der Bedingung $y x \ll 1$ bis $y x$ ca 0,1 Genüge getan ist.

Die Änderung der einfallenden Intensität J_0 in der Schichttiefe x berücksichtigen dagegen die von GLOCKER⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ abgeleiteten Formeln für die differentielle Dosis in der Schichttiefe x und die Integraldosis für die Schichtdicke x .

Ihre Ableitung erfolgt aus Gleichung (2). Für eine kleine Änderung des Strahlungsflusses in der Schichttiefe x läßt sich anschreiben:

$$(13) \Delta \varnothing = \cancel{\mu} y \Delta x$$

Und weil $\Delta x \ll 1$ folgt:

$$(14) \Delta \varnothing_{\text{abs}} = \varnothing_x (t + s_a) \Delta x$$

Durch Umformung von (14) folgt (15) und (16). Der Übergang zum Differentialquotienten gibt (17), i.e. die GLOCKERsche Formel für die differentielle Energieabsorption in der Schichttiefe x einer Probe.

$$(15) \frac{\Delta \phi_{\text{abs}}}{\Delta x} = \phi_x(t+s_a) = \frac{\Delta E_{\text{elt}}}{F \Delta x} = \frac{\Delta E_{\text{elt}}}{\Delta m} q$$

$$\text{weil: } \phi = \frac{E}{F} \text{ und } Fx = V = \frac{m}{q}$$

$$(16) \frac{\Delta E_{\text{elt}}}{\Delta m} = \phi_0 (e^{-yx}) \left(\frac{t+s_a}{q} \right)$$

$$(17) \quad \frac{dE_{\text{elt}}}{dm} = \frac{E_0}{F} e^{-yx} \left(\frac{t+s_a}{q} \right) \quad \text{differentielle Energieabsorption n. GLOCKER}$$

Durch Integration über die Schichtdicke x gibt Gleichung (15) die Gleichung (18), i.e., in der Schreibweise (19), die GLOCKERsche Formel für die Integralenergieabsorption.

$$(18) \phi_{\text{abs}} = \phi_0 (t+s_a) \int_0^x e^{-yx} dx = \phi_0 (t+s_a) \frac{(1-e^{-yx})}{y}$$

$$(19) E_{\text{elt}} = E_0 (1-e^{-yx}) \left(\frac{t+s_a}{y} \right)$$

Mit Hilfe von Gleichung (19) kann das Verhältnis der Energieabsorption verschiedener Stoffe, zB. von Standard und Probe, einfach dargestellt werden (analog Gleichung (12)), ohne daß die Bedingung $yx \ll 1$ besteht. Dagegen beruht die Ableitung auf einer Anordnung mit guter Geometrie. Ist der Standard Luft, dann ist eine Vereinfachung möglich, weil für Luft praktisch immer $yx \ll 1$ gilt. Mit Hilfe von Gleichung (11) (für Luft) und Gleichung (19) (für die Probe) erhält man Gleichung (20):

$$(20) \quad E_{\text{elt}}^{\text{Probe}} = E_{\text{elt}}^{\text{Luft}} \frac{E_0 (1-e^{-yx}) \left(\frac{t+s_a}{y} \right)_{\text{Probe}}}{E_0 (t+s_a)x_{\text{Luft}}}$$

Ist die in Luft absorbierte Energie durch eine Messung der Bestrahlungsdosis D_r bestimmt, folgt aus (20) mit Hilfe von (21) und (22) die Gleichung (23) von GLOCKER.

$$(21) 1 r = 5,47 \cdot 10^{13} \text{ eV/g Luft (mit } W = 34 \text{ eV)}$$

$$(22) E_{\text{elt}}^{\text{Luft}} = 5,47 \cdot 10^{13} r m \text{ (eV)}$$

- wobei:

r = Anzahl Röntgeneinheiten gemessen

m = g Luft, in denen r gemessen wurde ($\frac{m}{F} = Vq = Fxq$).

$$(23) E_{\text{elt}}^{\text{Probe}} = 5,47 \cdot 10^{13} r F \frac{E_0 (1-e^{-yx}) \left(\frac{t+s_a}{y} \right)_{\text{Probe}}}{E_0 \left(\frac{t+s_a}{q} \right)_{\text{Luft}}}$$

Gilt $yx \ll 1$ auch für die Probe, dann läßt sich Gleichung (23) zu Gleichung (24) vereinfachen:

$$(24) \quad E_{\text{elt}}^{\text{Probe}} = 5,47 \cdot 10^{13} \cdot r \cdot \frac{\left(\frac{t + s_a}{q}\right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{t + s_a}{q}\right)_{\text{Luft}}} \quad (\text{eV/g})$$

Gleichung (24) gibt in einfacher Weise aus dem Verhältnis der Energieabsorptionskoeffizienten von Probe und Luft einen Umrechnungsfaktor für die bei Bestrahlung mit der Dosis 1 Röntgen absorbierte Energie (in $\text{eV g}^{-1} \text{r}^{-1}$). So berechnete Umrechnungsfaktoren sind für verschiedene Stoffe (besonders für H_2O) oft in der Literatur angegeben, ohne daß auf ihren beschränkten Gültigkeitsbereich hingewiesen wird. Die Ableitung zeigt, daß die Bedingungen $yx \ll 1$ und "gute Geometrie" (d.h. Vernachlässigbarkeit der Mehrfachstreuung) eingehalten werden müssen.

In bestimmten Fällen sind weitere Vereinfachungen möglich:

- 1) Im Gebiet überwiegender Photoabsorption ist die Streuung vernachlässigbar. An Stelle des Photoabsorptionskoeffizienten kann der Schwächungskoeffizient verwendet werden. Vor allem aber sind die aus Gleichung (19) folgende Gleichung (25) und die aus (11) folgende Gleichung (26) streng gültig, da die Bedingung guter Geometrie erfüllt ist (Streustrahlung fehlt ja):

$$(25) \quad E_{\text{elt}} = E_0 (1 - e^{-yx})$$

$$(26) \quad E_{\text{elt}} = E_0 yx, \quad \text{bei } yx \ll 1.$$

- 2) Im Gammagebiet ist die Photoabsorption bei Elementen kleiner Ordnungszahl vernachlässigbar. Der Comptonabsorptionskoeffizient s_a ist proportional der Elektronendichte n , damit folgt aus (12) die Gleichung (27):

$$(27) \quad \frac{E_{\text{elt}}^{\text{Probe}}}{E_{\text{elt}}^{\text{Standard}}} = \frac{E_0 n x^{\text{Probe}}}{E_0 n x^{\text{Standard}}}$$

Gleichung (27), die oft verwendet wird, unterliegt aber der Bedingung $yx \ll 1$. Diese Bedingung läßt sich im Gamma-gebiet leicht einhalten, aber auch dann ist noch die Vernachlässigbarkeit der Mehrfachstreuung notwendig.

Der Fall schlechter Geometrie kann formelmäßig durch einen sogen. Geometriefaktor (exakt Energieabsorptionsgeometriefaktor G_E), der durch Gleichung (28) definiert ist, dargestellt werden.

$$(28) \quad \frac{dE_{\text{elt}}}{dm} \text{ berechnet} \cdot G_E = \frac{dE_{\text{elt}}}{dm} \text{ vorhanden}$$

Der Geometriefaktor erfaßt den Einfluß der Mehrfachstreuung bei einer bestimmten geometrischen Anordnung. Werte für G_E sind in der Literatur für bestimmte vereinfachte Anordnungen zu finden und in Abhängigkeit von yx angegeben.

Hält man sich an die Bedingung $yx \ll 1$, kann Gleichung (12) angewendet werden. Man erhält dann die für den allgemeinen Fall schlechter Geometrie gültige Gleichung (29).

$$(29) \quad \frac{E_{\text{elt}} \text{ Probe}}{E_{\text{elt}} \text{ Standard}} = \frac{E_0 (t+s_a)x \text{ Probe}}{E_0 (t+s_a)x \text{ Standard}} \cdot \frac{G_E \text{ Probe}}{G_E \text{ Standard}}$$

Analog wäre auch Gleichung (24) darzustellen.

Aus Gleichung (29) folgt, daß in der Praxis die Nichtvernachlässigbarkeit der Mehrfachstreuung einen Korrekturfaktor ergibt, der seiner Größe nach ermittelt werden muß. Besonders, wenn die Bedingungen so sind, daß $G_E \text{ Probe}$ und $G_E \text{ Standard}$ nur wenig voneinander verschieden sind, können sie aus Gleichung (29) herausgekürzt werden und man erhält wieder die leicht anwendbare Gleichung (12). Da nun Gleichung (12) bereits an die Bedingung $yx \ll 1$ gebunden ist, ist wegen der Geometriefaktoren zusätzlich zu fordern, daß $yx \text{ Probe}$ und $yx \text{ Standard}$ möglichst gleich groß sein sollen. (Die Geometriefaktoren sind ja stark von yx abhängig).

Die abgeleiteten Gleichungen gelten zunächst nur für monochromatische Strahlungen. In der Praxis wird jedoch im Röntgengebiet meist mit einem Spektrum gearbeitet. Dann ist die Berechnung für alle Quantenenergien des Spektrums durchzuführen und über das Gesamtspektrum zu integrieren. Oder es ist für ein bestimmtes Spektrum und eine bestimmte Anordnung eine mittlere effektive Quantenenergie zu ermitteln. Das Problem vereinfacht sich, wenn sich im fraglichen Bereich von Quantenenergien ein konstantes Verhältnis der Energieabsorptionskoeffizienten bilden läßt.

II) Massenschwächungs- und Energieabsorptionskoeffizienten.

Zur praktischen Anwendung von Gleichung (12) oder der anderen Formeln ist die Kenntnis der Energieabsorptionskoeffizienten notwendig. Man muß dabei einen einheitlichen abgestimmten Satz von Werten benutzen, da es auf den Unterschied der Koeffizienten der einzelnen Stoffe ankommt. Je nachdem, ob man die Zusammenstellungen von ALLEN⁽¹⁷⁾ oder VICTOREEN⁽¹⁸⁾ oder andere benutzt, erhält man besonders im Gebiet von 10-100 keV ziemlich verschiedene Werte (vgl. GLOCKER⁽¹⁶⁾). Wir haben zunächst die in der strahlenchemischen Literatur oft benützten Formeln von LEA⁽¹⁹⁾ zur Berechnung der Massenschwächungs- und Energieabsorptionskoeffizienten herangezogen. Eine Zusammenstellung der nach LEA berechneten Koeffizienten gibt Tabelle 4 und Abbildung 2.

Neuerdings gibt das National Bureau of Standards in einer Reihe von Veröffentlichungen die zur Zeit besten aufeinander abgestimmten Werte heraus (WHITE⁽²⁰⁾ und MCGINNIES⁽²¹⁾), deren allgemeine Benützung empfehlenswert ist. Soweit uns diese Werte zugänglich waren, sind sie in Tabelle 5 und Abbildung 3 zusammengestellt. Da sie von den nach LEA berechneten Werten besonders im Gebiet von 10-200 keV abweichen, benützten wir die Werte von LEA nur zur Ermittlung des allgemeinen Verlaufs dieser Koeffizienten in Abhängigkeit von der Quantenenergie. Die Energieabsorptions-Umrechnungsfaktoren für bestimmte Quantenenergien dagegen berechneten wir mit den Koeffizienten nach WHITE.

1) Berechnung der Koeffizienten nach LEA⁽¹⁹⁾:

- a) Energieabsorptionskoeffizient (cm^2/g),
als Summe von Photoabsorptionskoeffizient t (berechnet mit Formeln von LEA) und Comptonabsorptionskoeffizient s_a (berechnet mit der KLEIN-NISHINA-Formel nach LEA).
- b) Massenschwächungskoeffizient (cm^2/g),
berechnet als Summe von Photoabsorptionskoeffizient t und Comptonschwächungskoeffizient (der KLEIN-NISHINA-F.).

2) Koeffizienten von WHITE⁽²⁰⁾ und McGINNIES⁽²¹⁾:

- a) Massenschwächungskoeffizienten (cm^2/g), ohne kohärente Streuung.
 für Luft: zitiert bei PRICE⁽²²⁾
 für H_2O : bei McGINNIES
 für S: " "

- c) Energieabsorptionskoeffizienten ($t+s_a$) (cm^2/g),
 für Luft: zitiert bei PRICE
 für H_2O : ab 100 keV zitiert bei FANO⁽²³⁾, von 10-100 keV
 berechnet wie für S beschrieben

für S: berechnet aus dem experimentellen Photoabsorptionskoeffizienten von McGINNIES plus dem Comptonabsorptionskoeffizienten, der erhalten wurde aus dem Streukoeffizienten ohne kohärente Streuung von McGINNIES, durch Multiplikation mit dem von WHITE berechneten (zitiert bei PRICE) Verhältnis aus Comptonabsorptionskoeffizient s_a und Comptonschwächungskoeffizient s der KLEIN-NISHINA-Formel und Umrechnung von barn/atom in cm^2/g

für Cl: Cl ist in den Tabellen von McGINNIES nicht angeführt. Die Werte für Photoabsorption und Streuung berechneten wir, wie für S beschrieben, aus den Koeffizienten, die wir durch graphische Darstellung der entsprechenden Werte von P, S, Ar und K (nach McGINNIES) gegen die Ordnungszahl und Interpolation für Cl ermittelten.

Tabelle 4)

Massenschwächungskoeffizienten (cm^2/g), berechnet nach LEA.

12,4	17,5	20,43	30,0	45,0	59,4	67,4	82,7	124 keV	
2,65	1,07	0,735	0,352	0,222	0,188	0,176	0,163	0,143	Luft
2,71	1,10	0,755	0,370	0,240	0,205	0,193	0,180	0,158	H_2O
24,2	9,31	7,00	2,12	0,783	0,441	0,350	0,261	0,174	S
28,1	10,8	7,18	2,43	0,875	0,479	0,375	0,274	0,174	Cl
1,20		0,392	0,246						Frickelösung
1,11		0,372	0,241						0,01 m Chloralhydratlösung
1,19		0,391	0,248						0,1 m "
2,05		0,571	0,302						1 m "

Tabelle 4) Fortsetzung.

Energieabsorptionskoeffizienten (cm^2/g), berechnet n. LEA

12,4	17,5	20,43	30,0	45,0	59,4	67,4	82,7	124	keV
2,46	0,891	0,556	0,181	0,0634	0,0385	0,0315	0,0267	0,0249	Luft
2,51	0,895	0,556	0,180	0,0633	0,0395	0,0327	0,0283	0,0273	H ₂ O
24,0	9,13	5,82	1,95	0,624	0,292	0,206	0,126	0,0564	S
27,9	10,6	7,01	2,27	0,722	0,336	0,237	0,143	0,0610	Cl
17,5	30,0	45,0	59,4	67,4	82,7	124	keV		
1,00	0,202	0,0703	0,0426	0,0348	0,0295	0,0276	Frickelös.		
0,91	0,182	0,0640	0,0399	0,0329	0,0285	0,0274	0,01	m Chloralrh.	
1,00	0,192	0,0700	0,0429	0,0346	0,0294	0,0275	0,1	m Chloralhydr.	
1,85	0,385	0,127	0,0686	0,0526	0,0396	0,0305	1	m Chloralhydratl.	

Tabelle 5)

Massenschwächungskoeffizienten nach WHITE und MCGINNIES.

10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	80,0	100	150	keV
4,55	1,45	0,712	0,335	0,239	0,203	0,185	0,166	0,155	0,136	Luft
4,96	1,49	0,705	0,335	0,243	0,211	0,196	0,178	0,167	0,149	H ₂ O
50,4	15,2	6,42	1,99	0,863	0,505	0,358	0,232	0,188		S

Energieabsorptionskoeffizienten nach WHITE u. MCGINNIES.

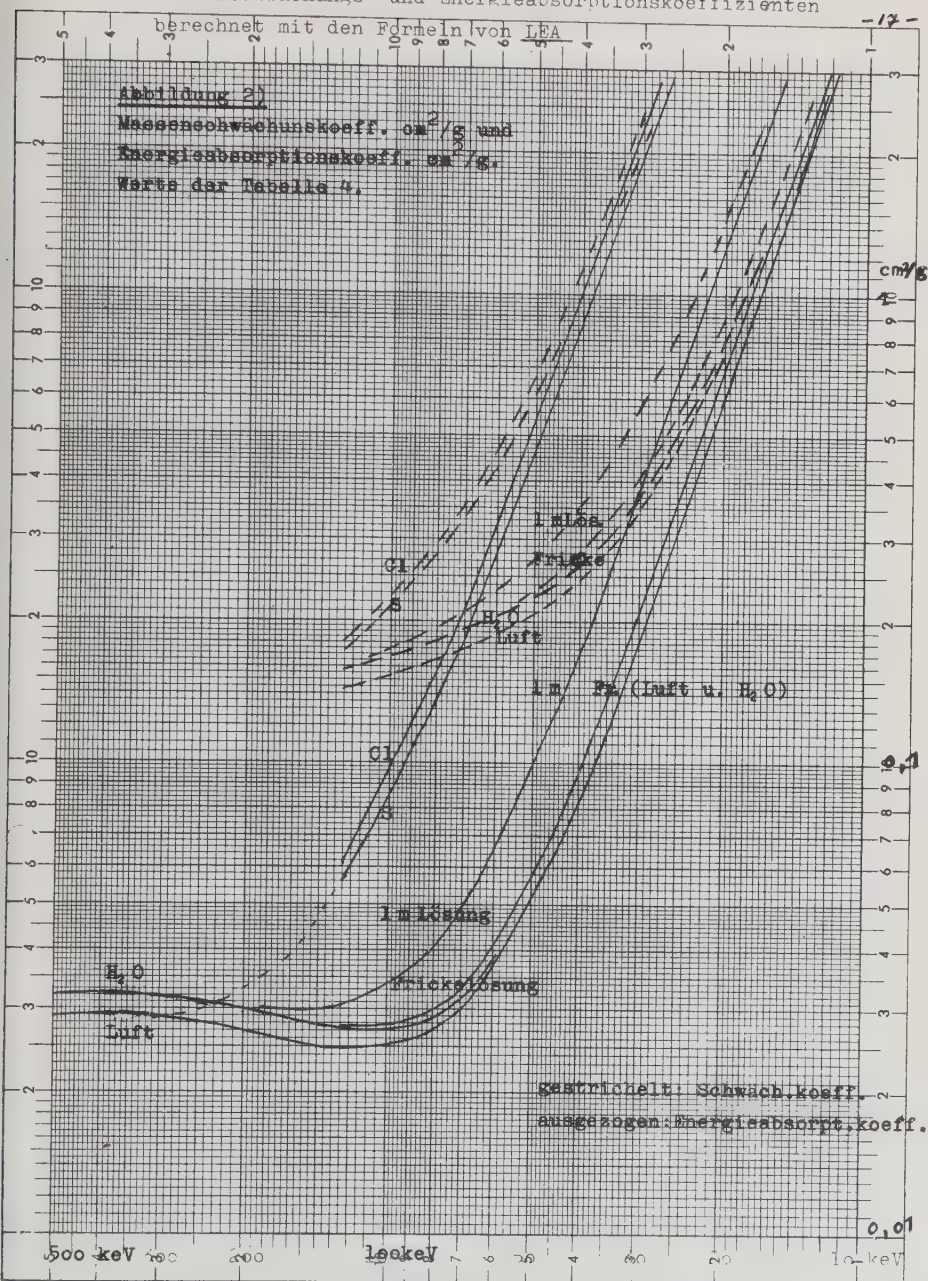
10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	60,0	80,0	100	keV	
4,20	1,18	0,479	0,410	0,0616	0,0287	0,0236	0,0232	Luft	
4,74	1,28	0,505	0,145	0,0624	0,0301	0,0253	0,0251	H ₂ O	
50,0	15,1	6,25	1,82	0,681	0,208	0,0902	0,0802	S	
57,8	17,0	7,15	2,13	0,845	0,254	0,114	0,0704	Cl	
5,3	1,45	0,576	0,166	0,0709	0,0323	0,0261	0,0256	Frickelös.	
10,0	2,84	1,167	0,343	0,140	0,0523	0,0341	0,0296	1 m Chloralhydratlösung.	

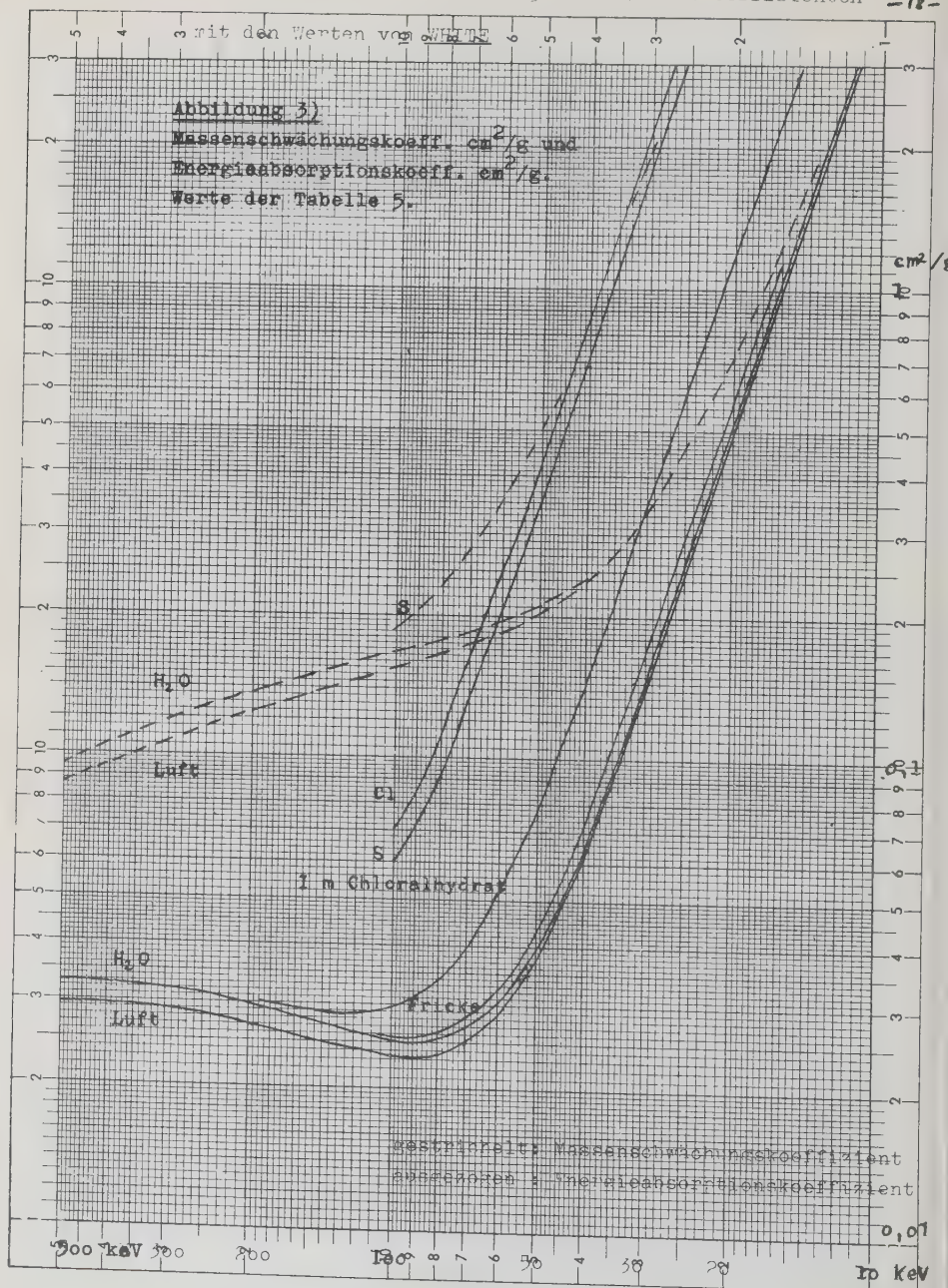
150	200	1000	keV
0,0251	0,0269	0,0279	Luft
0,0278	0,0299	0,0310	H ₂ O

Bemerkung: Die Koeffizienten der Lösungen sind aus den Koeffizienten der Elemente berechnet. Tabelle 4 zeigt, daß die 0,001 - 0,01 m Chloralhydratlösungen die gleichen Koeffizienten wie Wasser, und die 0,1 m Lösung wie die Frickelösung, hat.

Abbildung 2)

Massenschwächungskoeff. cm^2/g und
Energieabsorptionskoeff. cm^2/g
Werte der Tabelle 4.





Aus der Darstellung der Energieabsorptionskoeffizienten gegen die Quantenenergie in Abbildung 4 und 5 ist zu sehen:

1) Bereich von 10 - 40 keV.

Die Energieabsorptionskoeffizienten von Luft, Wasser, Frickelösung und 1 m Chloralhydratlösung verlaufen in der doppelt-logarithmischen Darstellung parallel, d.h. es läßt sich ein konstantes Verhältnis bilden. Daher muß die Quantenenergie einer Strahlung in diesem Bereich nicht genau bekannt sein, wenn zur Berechnung der absorbierten Energie Gleichung (12) oder (24) angewendet wird.

2) Bereich von 50 - 150 keV.

In diesem Gebiet wechselt man von überwiegender Photoabsorption zu überwiegendem Comptoneffekt. Der Verlauf der Koeffizienten in der doppeltlogarithmischen Darstellung ist nicht parallel, und es muß für jede Quantenenergie das Verhältnis der Energieabsorptionskoeffizienten von Luft, Wasser, Frickelösung und 1 m Chloralhydratlösung gebildet werden.

3) Bereich 200 - 1000 keV.

Ab 200 keV haben Wasser, Frickelösung und 1 m Chloralhydratlösung den praktisch gleichen Energieabsorptionskoeffizienten. Der Koeffizient von Luft ist um ca 11 % kleiner. Die Energieabsorptionskoeffizienten sind mit dem Comptonabsorptionskoeffizienten identisch und daher nur von der Elektronendichte abhängig. Zwischen Luft und Wasser läßt sich im ganzen Bereich ein konstantes Verhältnis bilden.

III) Umrechnungsfaktoren

zur Berechnung der in einer Probe absorbierten Energie aus einer Dosismessung mit einem Standard.

1) Standard Frickelösung.

Bei Messung der Energiedosis mit einem chemischen Dosimeter, hier Frickelösung, kann mit Gleichung (12) -unter den Bedingungen ihrer Anwendbarkeit- in einfacher Weise die in einer Probe absorbierte Energie berechnet werden.

Setzt man die in der Frickelösung absorbierte Energie gleich 1,00, so ist die darauf bezogene relative Energieabsorption einer Probe gleich dem Verhältnis der Energieabsorptionskoeffizienten von Frickelösung und Probe. Dieses Verhältnis der Energieabsorptionskoeffizienten, kurz Umrechnungsfaktor genannt, ist abhängig von der Quantenenergie der Strahlung.

Die Darstellung ihrer Abhängigkeit von der Quantenenergie in Abbildung 4 zeigt vor allem, ob sich für ein praktisch benütztes Strahlungsspektrum ein Mittelwert ohne genaue Kenntnis der spektralen Intensitätsverteilung bilden läßt.

Eine Zusammenstellung der Umrechnungsfaktoren von Frickelösung auf Luft, Wasser und 1 m Chloralhydratlösung gibt Tabelle 6. Die Energieabsorption in 1 g Frickelösung mal diesem Umrechnungsfaktor gibt die Energieabsorption in 1 g Probe. Solche Umrechnungsfaktoren sind gelegentlich in der Literatur angegeben (zB. HAYBITTLE⁽²⁴⁾), es ist zu beachten, daß sie mit Gleichung (12) erhalten werden und deren Einschränkungen unterliegen.

2) Standard Luft.

Bei Messung der Bestrahlungsdosis mit einer Ionisationskammer in Röntgeneinheiten, ist mit Gleichung (24) -unter den Bedingungen ihrer Anwendbarkeit- in einfacher Weise die bei Bestrahlung mit 1 Röntgen in einer Probe absorbierte Energie, ausgedrückt in $\text{eV g}^{-1} \text{r}^{-1}$, berechenbar. Der so berechnete Umrechnungsfaktor für Wasser, Frickelösung und 1 m Chloralhydratlösung ist in Tabelle 7 angegeben und in Abbildung 5 dargestellt. Der häufigen Verwendung der Röntgeneinheit entsprechend, sind in der Literatur in verschiedenster Darstellung solche Umrechnungsfaktoren angegeben. Die Anwendbarkeit dieser Faktoren im Röntgengebiet unterliegt aber noch strengeren Einschränkungen, wie im Absatz IV besprochen wird.

Tabelle 6)

Relative Energieabsorption in einer Probe, bezogen auf Energieabsorption in der Frickelösung gleich 1,00.

a) Berechnet mit Koeffizienten nach LEA (Tabelle 4)

17,4	30,0	45,0	59,4	67,6	82,7	124	keV
0,891	0,896	0,901	0,905	0,906	0,906	0,904	Luft
0,895	0,892	0,901	0,928	0,940	0,960	0,989	H ₂ O
1,85	1,91	1,81	1,61	1,51	1,34	1,107	1 m Chloralhydratlös.

b) Berechnet mit Koeffizienten nach WHITE (Tabelle 5)

10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	60,0	80,0	100	keV
0,793	0,814	0,832	0,849	0,868	0,888	0,904	0,906	Luft
0,895	0,883	0,877	0,874	0,880	0,932	0,970	0,981	H ₂ O
1,89	1,96	2,03	2,07	1,98	1,62	1,305	1,157	1 m Chloralhydratlösung

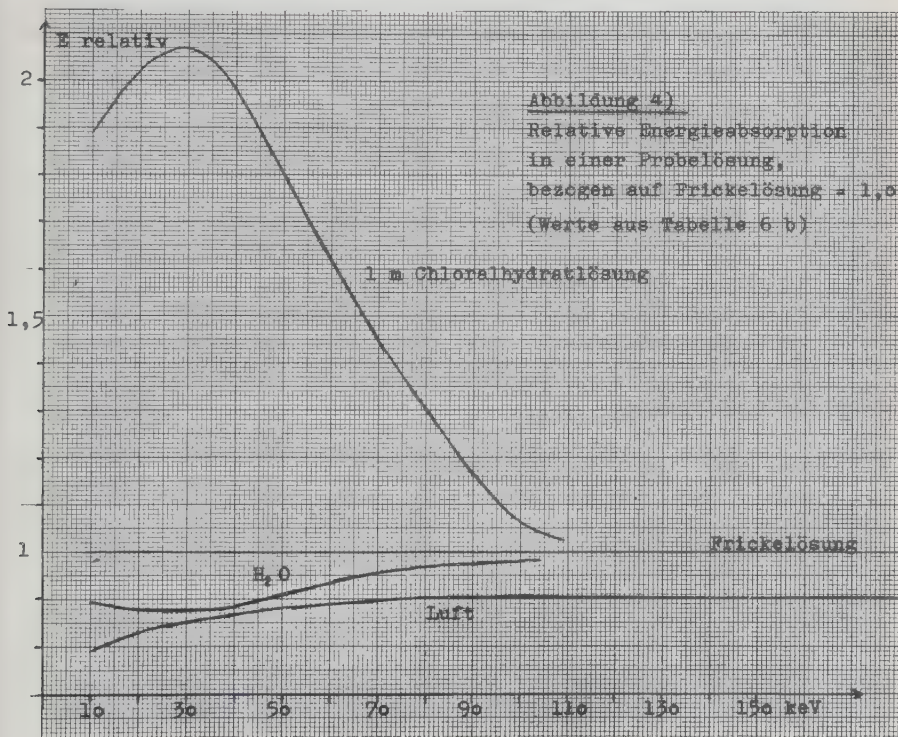


Tabelle 7)

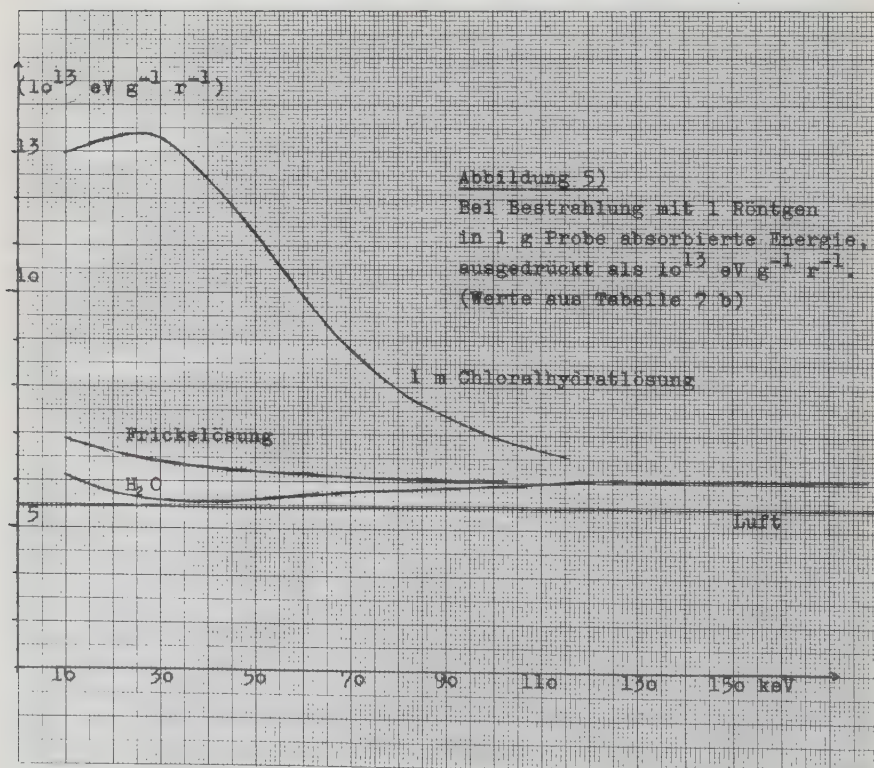
Bei Bestrahlung mit 1 Röntgen in 1 g Probe absorbierte Energie, ausgedrückt als $10^{13} \text{ eV g}^{-1} \text{ r}^{-1}$

a) Berechnet mit Koeffizienten nach LEA (Tabelle 4)

17,5	30,0	45,0	59,4	67,6	82,7	125	keV
5,49	5,44	5,46	5,61	5,68	5,80	6,00	H ₂ O
6,14	6,10	6,07	6,05	6,04	6,04	6,06	Frickelösung
11,35	11,63	10,95	9,75	9,14	8,11	6,71	1 m Chloralhydratlös.

b) Berechnet mit Koeffizienten nach WHITE (Tabelle 5)

10,0	15,0	20,0	30,0	40,0	60,0	80,0	100	150	200	keV
6,17	5,93	5,76	5,63	5,55	5,74	5,87	5,92	6,06	6,08	H ₂ O
6,90	6,72	6,57	6,45	6,30	6,15	6,05	6,04			Frickelösung
13,0	13,2	13,3	13,3	12,4	9,96	7,91	6,98			1 m Chloralhydratlös.



Die in Abbildung 4 und 5 dargestellte Abhängigkeit der Umrechnungsfaktoren von der Quantenenergie zeigt, daß es in bestimmten Fällen schwierig sein wird, einen Mittelwert für ein nicht genau bekanntes Spektrum anzugeben.

In dieser Arbeit haben wir Untersuchungsergebnisse zu behandeln, die im wesentlichen mit vier verschiedenen Strahlungen erhalten wurden:

- 1) Gammastrahlung und Betatronstrahlung von einigen MeV.

Kann hier rechnerisch als monoenergetische Strahlung von 1 MeV behandelt werden.

- 2) 200 kVS Strahlung.

Die Effektivspannung ist dann ca 150 kV, als mittlere Quantenenergie nehmen wir 60-100 keV an, wenn die Strahlung nicht besonders gehärtet wurde (durch Schwermetallfilter).

- 3) 124 kV Strahlung.

Die mittlere Quantenenergie ist ca 50 keV (siehe S.34).

- 4) 40-50 kVS Strahlung.

Die Effektivspannung ist dann ca 30 kV, als mittlere Quantenenergie nehmen wir ca 15-25 keV an. Filterung wäre bei diesen Quantenenergien besonders stark als Härtung zu bemerken; weil aber dann die Intensität sehr stark abnimmt, ist anzunehmen, daß weitgehend ungehärtete Strahlung benützt wurde.

Für diese verschiedenen Strahlungen und unsere Probelösungen sind in Tabelle 8 die, wegen der teilweise nur ungenauen Kenntnis der spektralen Zusammensetzung der Strahlung, notgedrungen etwas willkürlich ausgewählten Umrechnungsfaktoren angegeben. Sie dienen als Basis der weiteren Berechnungen, insbesondere als Basis der G-Wert Berechnungen.

Tabelle 8)

Ausgewählte Umrechnungsfaktoren für unsere Probelösungen und verschiedene Strahlungsquellen.

- a) Relative Energieabsorption in den Probelösungen, bezogen auf Energieabsorption in 1 g Frickelösung gleich 1. Berechnet mit Gleichung (12) und den Energieabsorptionskoeffizienten nach WHITE (Tabelle 5).

Probe:	Co	200 kVS	124 kV	40-50 kVS
1 g Luft	0,90	0,89-0,90	0,88	0,80-0,84
1 g H ₂ O	1,00	0,93-0,98	0,90	0,89-0,88
1 g Chloralhydratlösung:				
0,001 m	1,00	0,93-0,98	0,90	0,80-0,84
0,01 m	1,00		0,91	
0,1 m	1,00	1,00	1,00	1,00
1 m		1,62-1,15	1,81	1,95-2,05

- b) Energieabsorption aus einer Messung der Bestrahlungsdosis, ausgedrückt in $10^{13} \text{ eV g}^{-1} \text{ r}^{-1}$.
Berechnet mit Gleichung (24) und den Energieabsorptionskoeffizienten von WHITE (Tabelle 5).
(Luft: $5,47 \cdot 10^{13} \text{ eV g}^{-1} \text{ r}^{-1}$).

Probe:	Co	200 kVS	124 kV	40-50 kVS
H ₂ O	6,08	5,7-5,9	5,6	5,9-5,7
Frickelös. 6,08		6,15-6,05	6,2	6,7-6,4
1 m Chloralhydratlös. 6,08		10-7	11,2	13,2

Bem. 0,1 m Chloralhydratlösung entspricht der Frickelösung,
0,001 - 0,01 m Chloralhydratlösung entspricht H₂O.

IV) Zur Verwendung der Röntgeneinheit im Gebiet von 10-200 keV.

Die Bestrahlungsdosis 1 Röntgen entspricht $5,47 \cdot 10^{13}$ eV absorbiertener Energie in 1 g Luft. Für Wasser und wässrige Lösungen wird (aus mehr historischen Gründen) ein ca 11 % höherer Wert angegeben und benützt. Dieser Wert wird erhalten durch Anwendung von Gleichung (24) und Benützung der Energieabsorptionskoeffizienten für Gammastrahlung, wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist.

Die Messung der Röntgeneinheit erfolgt nun, entsprechend der Definition ("... gebildete Ionenpaare in 0,001293 g Luft ..."), auch bei kleinen Quantenenergien bei $y \ll 1$. Dagegen ist, wegen der rund 1000fach größeren Dichte von Wasser und wässrigen Lösungen, die mit Ionisationsmessungen vergleichbare Schichtdicke der Lösungen bei kleinen Quantenenergien für praktisches Arbeiten viel zu klein. Statt Gleichung (24) müßte in solchen Fällen die Gleichung (23) von GLOCKER, die den Schichtdickeneinfluß berücksichtigt, verwendet werden. Das so erhaltene Ergebnis unterliegt aber noch der Bedingung vernachlässigbarer Mehrfachstreuung. Im allgemeinen Fall müßte daher nach Gleichung (29) mit Geometriefaktoren gerechnet werden. Wie bereits ausgeführt (vgl. S.13) sind aber die Geometriefaktoren am ehesten bei vergleichbarer Schichtdicke, d.h. ungefähr gleicher Relaxationslänge y in Standard und Probe, vernachlässigbar. Für genaue Messungen ist daher die Verwendung eines chemischen Dosimeters sowieso vorzuziehen.

Aus diesen Gründen ist es auch abzulehnen, weil irreführend und prinzipiell unrichtig, die mit einem chemischen Dosimeter ermittelte Energiedosis (eV/l) umgerechnet als Bestrahlungsdosis (Röntgeneinheiten) anzugeben.

Die Berechnung der in einer Probe absorbierten Energie aus einer Bestrahlungsdosismessung kann im allgemeinen -unter den erwähnten Einschränkungen- mit Gleichung (24) erfolgen. So berechnete Werte sind in der Tabelle 7 bereits angegeben. Es ist zu ersehen, daß für Wasser und verdünnte wässrige Lösungen die Abweichung vom Wert für Luft nur 1 - 10 % beträgt. Diese Abweichung wird daher oft vernachlässigt oder

pauschal mit 10 %, wie im Gammagebiet, in Rechnung gesetzt. Bei der 1 m Chloralhydratlösung kann die Abweichung aber bei kleinen Quantenenergien bis zu 200 % betragen und ist keineswegs vernachlässigbar.

Bis vor wenigen Jahren war es auch in strahlenchemischen Arbeiten allgemein üblich, die Abhängigkeit der Strahlenwirkung von der absorbierten Energie einfach als Abhängigkeit der Wirkung von der Bestrahlungsdosis anzugeben. Diese, aus der Strahlenmedizin stammende Praxis ist dort wohlberechtigt, bei der zunehmenden Meßgenauigkeit strahlenchemischer Arbeiten aber zu unbefriedigend.

Vergleichsweise brauchbar ist eine Darstellung der Ausbeute gegen die Bestrahlungsdosis nur, wenn der Umrechnungsfaktor von Bestrahlungsdosis auf absorbierte Energie innerhalb einer solchen Darstellung einigermaßen konstant ist.

V) Diskussion der Arbeit von ANDREWS⁽⁹⁾ - Unterschied von Bestrahlungsdosis und Energiedosis.

ANDREWS hat mit 50-200 kVS bei einer Dosisleistung von 0,15 -6 kr/min die HCl-Ausbeute in 0,001-1 m Chloralhydratlösungen bestimmt. Die Ausbeute fand er als abhängig von der Konzentration und unabhängig von der Dosisleistung; er hat sie in einem Diagramm : Ausbeute HCl (Mol/l) gegen Dosis (kr), dargestellt.

Diese Angaben stimmen mit unseren Meßergebnissen nicht überein, wie im Abschnitt 8 dieser Arbeit gezeigt wird. Wir diskutieren die Ergebnisse von ANDREWS aber hier, weil wir zeigen können, daß die Nichtbeachtung bestimmter Einschränkungen, die sich bei Verwendung der Röntgeneinheit ergeben, zu falschen Aussagen geführt hat.

Die von ANDREWS behauptete Dosisleistungsunabhängigkeit ist wegen seiner Dosimetrie exakt als Unabhängigkeit von der Bestrahlungsdosisleistung anzusprechen. ANDREWS hat nun die kleinere Bestrahlungsdosisleistung mit einer 200 kVS Strahlung erzeugt und sodann gefunden, daß er bei sehr viel höheren Bestrahlungsdosisleistungen, die er aber mit einer 50 kV Strah-

lung erzeugt, die gleiche spezifische Ausbeute (in Mol pro Liter und pro Kiloröntgen) erhält.

Dieses Vorgehen ist (vgl. Absatz IV) methodischer Fehler verdächtig. Es muß nämlich in ANDREWS' Bereich von Quantenenergien die pro Bestrahlungsdosis absorbierte Energie je nach Quantenenergie und Chloralhydratkonzentration verschieden sein (vgl. Abbildung 5).

Da die Ausbeute tatsächlich durch die absorbierte Energie (i.e. Energiedosis) und nicht durch die Bestrahlungsdosis bestimmt wird, ist es unmöglich, mit 50 und 200 kVS Strahlung in 0,001 - 1 m Chloralhydratlösungen dieselbe Ausbeute pro Bestrahlungsdosis zu erhalten.

Unter der Annahme, daß ANDREWS' Ausbeuteangaben in Mol $l^{-1}kr^{-1}$ richtig sind, errechnen sich, bei Benützung der Umrechnungsfaktoren von Tabelle 8, Teil b, die in Tabelle 9 angegebenen G-Werte. In Tabelle 9 ist ferner die mit diesen Umrechnungsfaktoren berechnete Energiedosisleistung angegeben.

Tabelle 9)

Berechnungen zur Arbeit von ANDREWS.

a) Berechnung der Energiedosisleistung aus der angegebenen Bestrahlungsdosisleistung -mit Faktoren der Tabelle 8b.

Strahlung	Lösung	$D_x L$ (angegeben)	$D_e L$ (berechnet)
200 kVS	0,001 m	0,15 kr/min	$8,2 \cdot 10^{18} \text{ eV } l^{-1} \text{ min}^{-1}$
" "	0,01 m	" "	" "
" "	0,1 m	" "	$9,2 \cdot 10^{18} \text{ eV } l^{-1} \text{ min}^{-1}$
" "	1 m	" "	$11-16 \cdot 10^{18} \text{ eV } l^{-1} \text{ min}^{-1}$
50 kV	0,001 m	6,0 "	$3,5 \cdot 10^{18} \text{ eV } l^{-1} \text{ min}^{-1}$
" "	0,01 m	" "	" "
" "	0,1 m	" "	$3,9 \cdot 10^{18} \text{ eV } l^{-1} \text{ min}^{-1}$
" "	1 m	" "	$8,5 \cdot 10^{18} \text{ eV } l^{-1} \text{ min}^{-1}$

b) Berechnung der G-Werte aus der angegebenen Ausbeute.

Lösung	Ausbeute, aus ANDREWS Kurve abgelesen	G(HCl)ber. für 200kVS	G(HCl)ber. für 50 kV	G(HCl)nach ANDREWS
0,001 m	$0,225 \cdot 10^{-4} \text{ Mol } l^{-1} \text{ kr}^{-1}$	23,2	23,2	26
0,01 m	0,375 " "	39	39	38
0,1 m	0,700 " "	70	65	74
1 m	2,28 " "	127-183	97	240

Die Berechnungen der Tabelle 9 beruhen auf der Anwendbarkeit von Gleichung (24). Da ANDREWS keine Angaben über seine Schichtdicke macht, ist diese Berechnung zunächst nur als Hinweis auf Richtung und Größenordnung von ANDREWS' Fehler anzusehen. Bei zu großer Schichtdicke ist nämlich eine einigermaßen genaue Berechnung der absorbierten Energie aus der Bestrahlungsdosismessung nicht mehr möglich; der Schichtdickenfehler ist dabei abhängig von Konzentration an Chloralhydrat und Quantenenergie der Strahlung, also von Fall zu Fall verschieden groß. Da wir auch die Quantenenergie nicht genau kennen, können wir nur folgern, daß bei zu großer Schichtdicke -was besonders für die 50 kV Strahlung gelten wird- die absorbierte Energie kleiner als die nach Gleichung (24) berechnete sein wird, die G-Werte daher -bei gleicher Ausbeute- wieder größer werden. ANDREWS G-Werte sind nun bei hohen Konzentrationen größer als die nach Gleichung (24) berechneten, jedoch nicht wegen einer evtl. Berücksichtigung eines Schichtdickeneinflusses, weil dann die G-Werte für die 50 kV und 200 KVS Strahlung immer noch verschieden sein müßten.

Innerhalb der Genauigkeit, mit der die spezifische Ausbeute (in $\text{Mol l}^{-1} \text{ kr}^{-1}$) aus ANDREWS' Diagramm abgelesen werden konnte, ist zu errechnen, daß die Ausbeute in $\text{Mol l}^{-1} \text{ kr}^{-1}$ und der von ANDREWS angegebene G-Wert durch die Beziehung $\text{Mol l}^{-1} \text{ kr}^{-1} \cdot 1,05 \cdot 10^6 = G(\text{HCl})$

verknüpft sind. Diese Beziehung basiert auf dem Ansatz $1 \text{ kr} = 5,7 \cdot 10^{19} \text{ eV/l H}_2\text{O}$

der nur im Gammagebiet allgemein verwendbar ist, aber nicht im Röntgengebiet von 50-200 kVS und hier wiederum besonders nicht für die konzentrierteren Chloralhydratlösungen.

Obwohl die Angaben ANDREWS' bezüglich der Faktoren, die die Energieabsorption bestimmen, spärlich sind, kann durch die Berechnungen der Tabelle 9 gezeigt werden, wie wesentlich die prinzipiell genaue Beachtung dieser Faktoren sein kann. Unsere Meßergebnisse (s. Abschnitt 8) zeigen dann auch, daß bei günstigerer Dosimetrie und Beachtung der Energieabsorptionskoeffizienten, auch unter ANDREWS Bedingungen, genaue Resultate erhalten werden können und weiterhin, daß die hier durchgeführte Korrektur der Ergebnisse Andrews im Prinzip richtig ist.

Abschnitt 3)

Beschreibung der Apparatur.

Als Strahlungsquelle verwendeten wir eine Röntgenapparatur der Fa. MÜLLER -Hamburg, Typ MG 150. Sie erzeugt eine konstante Gleichspannung von bis zu 150 kV, bei bis zu 30 mA Anodenstrom. Die Röhre hat eine Wolframanode und der Eigenfilterwert des Gehäuses ist ca 2 mm Al.

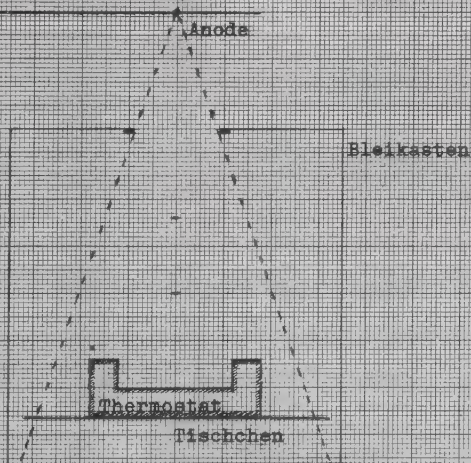
I) Geometrische Anordnung.

Die Röhre wurde auf einen Strahlenschutzkasten mit Bleiwänden aufgesetzt und strahlte von oben auf die im Kasten untergebrachten Proben, die sich mit Hilfe eines verschiebbaren Tischchens im Anodenabstand 15-40 cm unterbringen ließen. Die Bestrahlungsgefäße selbst standen in einem Metalleinsatz, der mit dem Wasser eines Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. (Siehe Abb.6).

Abbildung 6)

Geometrische Anordnung.

Maßstab 1 : 5



Gestrichelt: Strahlenkegel

In Tabelle 10 ist die relative Intensität bei verschiedener Anodenentfernung angegeben. Es ist zu ersehen, daß die differentielle Dosisleistung in einer Probelösung bei zunehmender Schichtdicke, wegen Abnahme der Anodenentfernung, merkbar zunehmen kann. Diese durch Abstandsänderung bewirkte relative Änderung der Dosisleistung läßt sich einfach in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnen und ist in Tabelle 11 angegeben. Aus ihr ist die zu erwartende Integraldosisleistung bei einer bestimmten Schichtdicke (und einer Anodenentfernung von 30 cm), bezogen auf die Integraldosisleistung bei der Schichtdicke 0 gleich 1,00 zu entnehmen. Mit diesen Werten ist Abbildung 7 gezeichnet, aus ihr kann für eine bestimmte Schichtdicke der Korrekturfaktor abgelesen werden, der die gemessene Integraldosisleistung auf eine einheitliche Anodenentfernung von 30 cm reduziert. Die so korrigierte Integraldosisleistung zeigt dann, unverfälscht durch die Abnahme der Anodenentfernung bei zunehmender Schichtdicke, den Einfluß der Schichtdicke auf die Integraldosisleistung in einer Probelösung. (vgl. S. 37).

Tabelle 10)

Relative Intensität bei verschiedener Anodenentfernung.

Anoden- entfernung	relative Intensität	Anoden- entfernung	relative Intensität
40,3 cm	1,00	27,3 cm	2,18
30,3 cm	1,77	24,3 cm	2,75
29,3 cm	1,89	22,3 cm	3,26
28,3 cm	2,03	15,3 cm	6,92

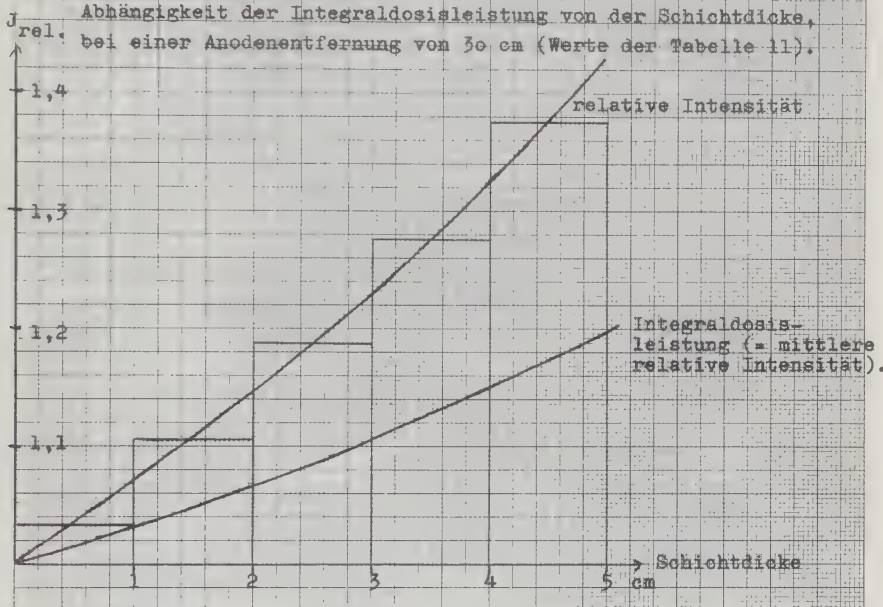
Tabelle 11)

Zusammenhang Schichtdicke und mittlere relative Intensität.
(Anodenentfernung 30 cm).

Schicht- dicke x	Relative Intensität		Mittlere relative Intensität	
	bei 0 cm:	bei x cm:	von bis :	von bis :
0 cm	1,0	1,0	0-1 cm 1,034	0-1 cm 1,034
1 cm	1,0	1,067	1-2 cm 1,105	0-2 cm 1,0695
2 cm	1,0	1,143	2-3 cm 1,187	0-3 cm 1,1087
3 cm	1,0	1,228	3-4 cm 1,278	0-4 cm 1,151
4 cm	1,0	1,325	4-5 cm 1,378	0-5 cm 1,196
5 cm	1,0	1,430		

Abbildung 7)

Abhängigkeit der Integraldosisleistung von der Schichtdicke, bei einer Anodenentfernung von 30 cm (Werte der Tabelle 11).



II) Bestrahlungsküvetten.

1) Runde Küvetten.

Aus einem Hartglas nicht bekannter Zusammensetzung bestehende runde Küvetten, mit einem Innendurchmesser von 7,4 cm und einer Höhe von 5 cm. Wandstärke 1-1,5 mm. Mit Schliffdeckel.

2) Quadratische Küvetten.

α) Hergestellt aus Pyrexglas; planparallele Platten von 3 mm Wandstärke; Maße der quadratischen Küvetten: 5,3 · 5,3 · 5,0 cm (innen); mit dicht aufliegendem Deckel von 2,5 mm Stärke.

β) Ebenso, jedoch Maße der quadratischen Küvetten (innen): 3,3 · 3,3 · 3,0 cm.

Die Bestrahlungsküvetten wurden in bestimmter Anodenentfernung auf den Thermostateneinsatz gestellt. Die runden Küvetten jeweils einzeln und von den quadratischen Küvetten jeweils vier Stück im Quadrat zusammengestellt.

III) Spektrum unserer Strahlung.

Als Betriebsspannung unserer Apparatur haben wir 124 kV benützt. Die Wolframanode der Röhre emittiert dann im wesentlichen das 124 kV entsprechende Bremspektrum und die Eigenstrahlung des Wolframs, mit $K_{\alpha} = 59,4$ und $K_{\beta} = 67,4$ keV. Die Vorfilterung mit ca 2 mm Al entfernt die weichen Strahlungsanteile (L-Strahlung) praktisch vollständig. Der Anteil der Eigenstrahlung an der Gesamtintensität wird, wegen der hohen Ordnungszahl von Wolfram, jedoch nur ca 10-20 % betragen (nach Angaben von LIECHTI⁽²⁵⁾).

Die Intensitätsverteilung eines Bremspektrums kann mit einer Formel von LIECHTI⁽²⁵⁾ annähernd berechnet werden:

$$J_{\text{rel.}} = \frac{w - w_0}{w^2 w_0}, \text{ wobei } w = \text{Wellenlänge in } \text{\AA} \text{ und } w_0 = \text{Grenzwellenlänge.}$$

Die mit dieser Formel für 124 kV (also $w_0 = 0,1 \text{ \AA}$) berechnete Intensitätsverteilung, umgerechnet in keV und dem Eigenfilterwert des Gehäuses (ca 2 mm Al) entsprechend korrigiert, ist in Abbildung 8 dargestellt. Die maximale Intensität dieses Bremspektrums liegt bei einer Quantenenergie $\text{keV}_{\text{max}} = 82,7$, d.i. 2/3 der angelegten Gleichspannung. keV_{max} stellt aber nicht die zur Charakterisierung eines Spektrums günstige Größe dar, wenn man sich in einem Gebiet befindet, in dem die Absorptionskoeffizienten stark von der Quantenenergie abhängig sind, weil dann zur Energieabsorption die weichen Strahlungsanteile unverhältnismäßig mehr beitragen.

Es läßt sich für eine bestimmte Schichtdicke einer bestimmten Probe eine mittlere effektive Quantenenergie ($\text{keV}_{\text{effektiv}}$) definieren, die für diese Schichtdicke dieses Stoffes einen mittleren effektiven Energieabsorptionskoeffizienten ergibt, mit dem die gemessene Energieabsorption berechnet werden kann. keV_{eff} hat aber auch bei gleicher spektraler Zusammensetzung, je nach Stoff und Schichtdicke, verschiedene Größe.

Nach einer Angabe des Herstellers unserer Apparatur, beträgt bei 150 kV die erste Halbwertsschicht der Strahlung 0,35 mm Cu und die zweite Halbwertsschicht 0,7 mm Cu.

Aus der angegebenen ersten und zweiten Halbwertsschicht errechnet sich ein Homogenitätsfaktor h von:

$$h = \text{HWS}_2 / \text{HWS}_1 = 2.$$

Die erste Halbwertsschicht ist die sogen. "wahre HWS"; mit dem Homogenitätsfaktor h folgt daraus als sogen.

"reduzierte HWS":

$$\text{HWS}_{\text{red}} = 0,175 \text{ mm Cu.}$$

Nach $\text{HWS} = 0,693/y$ ist der angegebenen HWS eine mittlere effektive Quantenenergie der Strahlung wie folgt zuzuordnen:

HWS_{red}	=	0,175 mm Cu		gibt	keV_{eff}	=	40 keV
HWS_1	=	0,35 " "	" "			=	53 "
HWS_2	=	0,70 " "	" "			=	68 " .

Was gilt für die 150 kV Strahlung; für 124 kV, wie wir sie benutzt haben, ist daraus näherungsweise zu entnehmen:

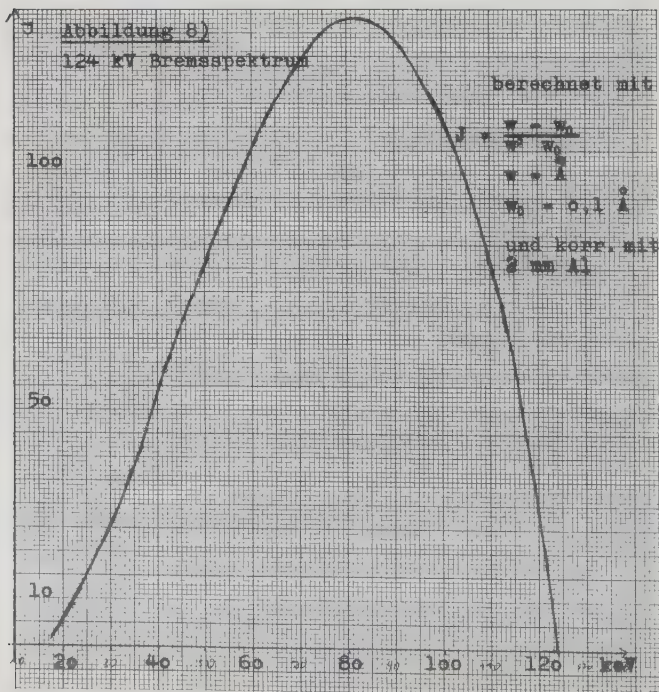
keV_{eff}	aus	HWS_{red}	=	33 keV
"	"	HWS_1	=	43 "
"	"	HWS_2	=	56 " .

Die aus den angegebenen Halbwertsschichten erhaltenen mittleren effektiven Quantenenergien gelten zunächst für die Schwächung in 0,1 - 1 mm Cu, wobei, wegen der bevorzugten Absorption der weichen Strahlungsanteile (Photoeffekt), mit zunehmender Schichtdicke an Cu eine Härtung der Strahlung stattfindet. In Wasser sind die Verhältnisse nicht streng vergleichbar, weil die Härtung in einem Stoff kleiner Ordnungszahl geringer ist; weiterhin ist dann auch der Streustrahlungsanteil vergleichsweise größer, was entgegengesetzt zu einer Erweichung der Strahlung mit zunehmender Schichtdicke führt. Das Zusammenspiel von Härtung und Erweichung ist dabei nicht einfach berechenbar.

Ein Unterschied ergibt sich ebenfalls, wenn die eintretende Strahlung durch die Deckel der Bestrahlungsküvetten

gefiltert wird. Pyrexglas entspricht in seiner Zusammensetzung ungefähr Natrium, also einem relativ leichten Element. Es ist abzuschätzen, daß eine eintretende Strahlung von keV_{eff} ca 33-43 auf keV_{eff} ca 50 gehärtet wird. In einigen cm Wasser oder wässriger Lösung dagegen wird die weitere Härtung der Strahlung vernachlässigbar sein, so daß wir unter unseren experimentellen Bedingungen in den Probelösungen der 124 kV Strahlung eine mittlere effektive Quantenenergie von ca 50 keV zuschreiben.

Obwohl diese Ermittlung der mittleren effektiven Quantenenergie in ungünstigen Fällen nicht genau ist, kann auf sie nicht verzichtet werden, denn bei Vernachlässigung gerade der weichen Strahlungsanteile, die die Dosisleistung weitgehend bestimmen, würden in der Berechnung der absorbierten Energie große Fehler erhalten werden (vgl. Abbildung 4 und 5).



Abschnitt 4)

Frickeeichung.

I) Vorschrift.

Die Eichung mit dem Fricke-dosimeter führten wir nach der Vorschrift von WEISS⁽²⁶⁾ durch. (Eine 0,001 m $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung in 0,8 n H_2SO_4 , luftgesättigt und mit 0,001 m NaCl).

Die Bestimmung des gebildeten Fe^{3+} nahmen wir vor, durch Messung der Extinktion der bestrahlten Lösung gegen unbestrahlte Ausgangslösung, mit dem ZEISS Spektralphotometer in 1 oder 2 cm Quarzküvetten, bei 23,7 °C und einer Wellenlänge von 305 nm. Der benützte molare Extinktionskoeffizient: 2170.

Als G Wert der Fe^{3+} -Bildung nahmen wir für unsere Quantenenergien $G = 14$.

Die Literaturangaben des G-Wertes der Fricke-Lösung bei Quantenenergien von unter 100 keV liegen zwischen 13 und 15,5. Eine Entscheidung für einen bestimmten Wert muß etwas willkürlich sein, wenn die spektrale Zusammensetzung der Strahlung in diesem Bereich auch nicht genau bekannt ist.

Die Frickeeichung gibt die in 0,8 n H_2SO_4 absorbierte Energie (aus dem gebildeten Mol/l Fe^{3+}); bei konstanten Bestrahlungsbedingungen wird so die Energiedosisleistung ($\text{eV l}^{-1} \text{min}^{-1}$) in Fricke-Lösung erhalten. Die konstant zu haltenden Bedingungen sind:

- 1) Volum der Fricke-Lösung,
- 2) Bestrahlungsküvette, mit oder ohne Deckel,
- 3) Bestrahlungsort, insbesondere Anodenentfernung,
- 4) Bestrahlungstemperatur, durch die Temperatur des Thermostatenuntersatzes,
- 5) Bestrahlungsintensität, durch Konstanthalten der Röhrenspannung und des Anodenstroms der Apparatur.

II) Meßergebnisse.

1) Zusammenhang Dosisleistung und Anodenentfernung.

- a) 124 kV Strahlung und 20 mA Anodenstrom; 20 ml Fricke-lösung in runder Bestrahlungsküvette.

<u>Anodenentfernung:</u>	<u>Gemessene Dosisleistung:</u>
40 cm	$5,55 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
22 cm	18,2 " " " "

Faktor von Anodenentfernung 40 cm auf 22 cm:

Durch Messung: 3,28

Nach Tabelle 10: 3,26

- b) 124 kV Strahlung und 20 mA Anodenstrom; 100 ml Fricke-lösung in runder Bestrahlungsküvette.

<u>Anodenentfernung:</u>	<u>Gemessene Dosisleistung:</u>
30 (-28) cm	$7,80 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
22 (-20) cm	14,8 " " " "

Faktor von Anodenentfernung 30-28 cm auf 22-20 cm:

Durch Messung: 1,9

Berechnet nach Tabelle 10: ca 1,9

Die beiden Messungen bestätigen die Anwendbarkeit der Tabelle 10 (d.h. punktförmiger Brennfleck).

2) Eichung der Bestrahlungsküvetten bei 124 kV 20 mA und einer Anodenentfernung von 30 cm.

- a) Runde Küvetten mit Deckel (Innendurchmesser 7,4 cm).

ml Fricke-lösung:	E (305 nm), gemessen (Mittel)	Dosisleistung
20	0,242	$7,99 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
100	0,236	7,80 " "

- b) Quadratische Küvetten, 3,3·3,3·3,0 cm, mit Deckel, je vier Stück im Quadrat zusammengestellt.

ml Fricke-lösung	E (305 nm), gemessen (Mittel)	Dosisleistung $\text{eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
10	0,208	$6,75 \cdot 10^{18}$

- c) Quadratische Küvetten, 5,3·5,3·5,0 cm, mit Deckel, je vier Stück im Quadrat zusammengestellt.

ml Fricke-lösung	E (305 nm), gemessen (Mittel)	Dosisleistung $\text{eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
50	0,189	$6,24 \cdot 10^{18}$

Bei gleichzeitiger Bestrahlung von vier im Quadrat zusammengestellten quadratischen Küvetten erhält man 4 Proben zur Analyse, was besonders günstig ist, wenn die Dosisleistung in den 4 Küvetten gleich groß ist. Zwei Messungen zeigen die erreichbare Übereinstimmung:

a) Küvette 1)	gemessene Extinktion:	0,186	0,188	0,190
" 2)	"	0,188	0,188	0,190
" 3)	"	0,189	0,188	0,191
" 4)	"	0,191	0,188	0,192

Mittel: 0,189

b) Küvette 1)	gemessene Extinktion:	0,300	0,300	0,303
" 2)	"	0,293	0,293	0,295
" 3)	"	0,298	0,300	0,301
" 4)	"	0,296	0,297	0,299

Mittel: 0,298

III) Schichtdickeneinfluß.

Die Bestimmung der Integraldosisleistung bei verschiedener Schichtdicke zeigt an, ob die differentielle Dosisleistung bei diesen Schichtdicken einigermaßen konstant ist. Zwei Meßreihen wurden durchgeführt:

1) 124 kV 20 mA Strahlung, 30 cm Anodenentfernung, runde Bestrahlungsküvetten ohne Deckel.
15-150 ml Frickelösung vorgelegt und 15 min bestrahlt.
Ergebnisse siehe Tabelle 12.

2) 124 kV 20 mA Strahlung, 30 cm Anodenentfernung, vier quadratische Küvetten (5,3·5,3·5,0 cm) mit Deckel im Quadrat zusammengestellt.
5-100 ml Frickelösung (je Küvette) vorgelegt und 30 min bestrahlt.

Ergebnisse siehe Tabelle 13.

Eine Darstellung der diesen Meßreihen zu entnehmenden, auf einheitliche Anodenentfernung korrigierten, Integraldosisleistung in Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigt Abbildung 9.

Tabelle 12)

Meßreihe über die Abhängigkeit der Integraldosisleistung von der Schichtdicke der Frickelösung.

a = Volum Frickelösung (ml)

b = Schichtdicke der Frickelösung in der Küvette (cm)

c = gemessene Extinktion (305 nm und 23,7 °C; 15 min bestrahlt)

d = Integraldosisleistung $\text{eV l}^{-1} \text{min}^{-1}$

e = Korrekturfaktor aus Abbildung 7

f = mit diesem Korrekturfaktor auf einheitliche Anodenentfernung von 30 cm korrigierte Integraldosisleistung in

a	b	c	d	e	f	$\text{eV l}^{-1} \text{min}^{-1}$
15	0,27	0,144	$9,52 \cdot 10^{18}$	1,009	$9,42 \cdot 10^{18}$	
20	0,37	0,138	9,12 "	1,013	9,00 "	
30	0,55	0,136	8,99 "	1,018	8,84 "	
50	0,91	0,135	8,92 "	1,030	8,66 "	
60	1,10	0,136	8,99 "	1,037	8,68 "	
100	1,82	0,143	9,45 "	1,063	8,88 "	
100	1,82	0,147	9,72 "	1,063	9,13 "	
120	2,19	0,141	9,32 "	1,078	8,65 "	
140	2,56	0,138	9,12 "	1,093	8,34 "	
150	2,74	0,139	9,18 "	1,097	8,37 "	

Tabelle 13)

Meßreihe über die Abhängigkeit der Integraldosisleistung von der Schichtdicke der Frickelösung.

(Abkürzungen a, b,f, wie in Tabelle 12).

a	b	c	d	e	f
5	ca 0,2	0,196	$6,47 \cdot 10^{18}$	1,006	$6,43 \cdot 10^{18}$
10	0,36	0,192	6,34 "	1,012	6,25 "
50	1,80	0,189	6,24 "	1,063	5,87 "
100	3,60	0,200	6,60 "	1,133	5,82 "

Die Schichtdickenabhängigkeit der auf gleichen Anodenabstand korrigierten (vgl. S.30) Integraldosisleistung zeigt:

- 1) Bei kleinen Schichtdicken, von ca 1 - 5 mm, ist die Integraldosisleistung etwas erhöht. Dies wird in erster Linie auf das Elektronen- und Photonenungleichgewicht an der Grenzfläche Glas-Lösung (höhere Ordnungszahl von Glas) zurückzuführen sein, daneben können auch weiche Strahlungsanteile geringer Reichweite diese Wirkung verursachen.
- 2) Bei Schichtdicken von 0,5 - 3 cm zeigen beide Meßreihen eine einigermaßen konstante Integraldosisleistung, jedoch ist ein Unterschied beider Meßreihen festzustellen. Die Meßreihe der Tabelle 12 wurde mit einer offenen Bestrahlungsküvette durchgeführt, es haben daher weiche Strahlungsanteile die Integraldosisleistung bei kleiner Schichtdicke etwas erhöht. Die Meßreihe der Tabelle 13 dagegen wurde mit den vier quadratischen Küvetten mit Deckel durchgeführt; das Strahlungsgemisch wird durch die Deckel etwas gehärtet worden sein, die Schichtdickenabhängigkeit ist dann weniger ausgeprägt. Da das Volum bei gleicher Schichtdicke in beiden Fällen sehr verschieden ist, wird aber der Streubeitrag in beiden Fällen verschieden groß sein. Bei kleinerem Streuvolum tritt nämlich ein größerer Verlust an Streustrahlung auf, was den kleinen Unterschied beider Meßreihen erklären könnte.

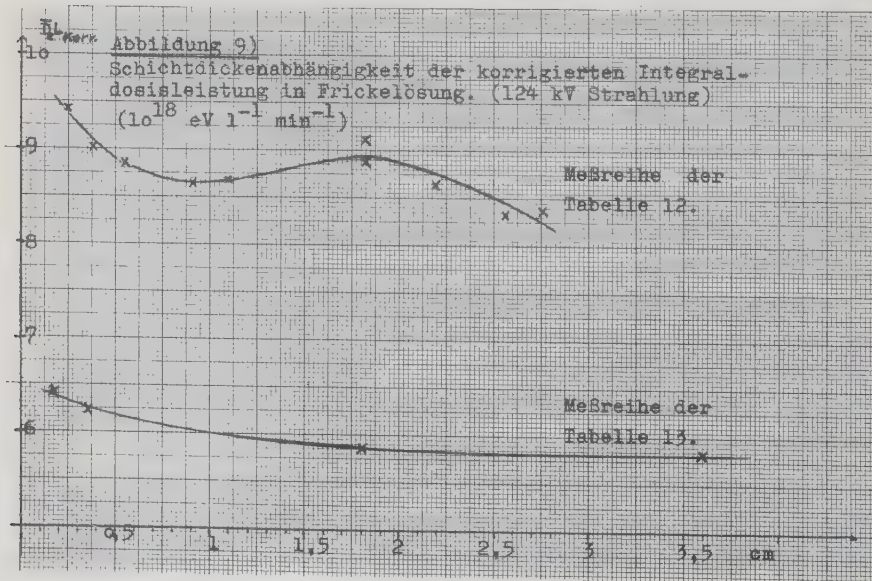
Die Schichtdickenabhängigkeit der auf gleichen Anodenabstand korrigierten Dosisleistung ($\bar{D}_e L$) sollte die Größenordnung des Fehlers bei Anwendung von Gleichung (12) - zur Berechnung der absorbierten Energie - ergeben. Sind nämlich die Bedingungen der Anwendbarkeit dieser Gleichung ($\gamma x \ll 1$ und Vernachlässigbarkeit der Mehrfachstreuung) erfüllt, so muß die korrigierte Integraldosisleistung unabhängig von der Schichtdicke sein.

Da die gemessenen Schwankungen der Integraldosisleistung bei verschiedener Schichtdicke bei beiden Meßreihen relativ klein sind (ca $\pm 4\%$), kann gefolgert werden, daß der Fehler

bei Anwendung von Gleichung (12) auch nicht größer ist (unter diesen experimentellen Bedingungen). Weiterhin, daß die mittlere effektive Quantenenergie der 124 kV Strahlung bei Schichtdicken bis zu 3 cm (und größer als 1-5 mm) einigermaßen konstant ist.

Immerhin treten, wie der Vergleich der Meßreihe der Tabelle 12 mit der Meßreihe der Tabelle 13 zeigt, Abweichungen auf, die anscheinend von der Größe des Streuvolums und der Schichtdicke abhängig sind. Eine Eichung durch Ionisationsmessung in Luft (Röntgeneinheit) und Anwendung von Gleichung (24) wird daher größere und weniger leicht abschätzbare Fehler ergeben (vgl. S. 25).

Diese Messungen sind weiterhin wichtig, weil sie zeigen, daß größere Änderungen der differentiellen Dosisleistung in den Probelösungen -unter diesen Bedingungen- nicht vorliegen, was bei stark dosisleistungsabhängigen Reaktionen unbedingt zu fordern ist. (Siehe auch Abschnitt 10).



Abschnitt 5)

Versuchsdurchführung.

Die bekannte Empfindlichkeit strahlenchemischer Reaktionen gegen Verunreinigungen stellt hohe Anforderungen an die Sauberkeit der Durchführung der Experimente. Wir sind davon ausgegangen, ähnlich wie die früheren Bearbeiter, eine offene Arbeitstechnik zu wählen. Allerdings wäre eine zuverlässige Gewähr der Ausscheidung von Verunreinigungseffekten nur in einem geschlossenen System gegeben, vor allem unter Ausschluß von Laborluft. Die Mühen einer solchen Arbeitstechnik erschienen uns noch nicht vertretbar, weil:

- 1) wegen des Alkalifehlers ein Hartglas für die Apparatur verwendet werden muß und bei den relativ kleinen Quantenenergien kleine Dickenänderungen der Gefäße von Einfluß auf die Energieabsorption sind,
- 2) die Selbstzersetzlichkeit dieser Lösungen ein besonderes Problem darstellt, das durch Anwendung von Inhibitoren nicht befriedigend gelöst werden kann,
- 3) die Lösungen lichtempfindlich sind,
- 4) eine Reihe von strahlenchemischen Eigenschaften dieser Systeme, die auch mit einer einfacheren Arbeitstechnik aufgefunden werden können, noch nicht bekannt sind,
- 5) diese Systeme evtl. als bequeme chemische Dosimeter brauchbar sein sollten.

Nach den Erfahrungen, die wir zum Teil bereits bei der Diplomarbeit SCHWIBACH gemacht hatten, erschien uns folgende Arbeitstechnik als zur Zeit optimal:

1) Wasser.

Verwendung von, in einer weitgehend geschlossenen Pyrexapparatur destilliertem, deionisiertem Wasser.

2) Chemikalien.

Verwendung der besten erhältlichen p.A. Präparate ohne weitere Reinigung.

3) Gefäße.

Nur Jenaer Glasgefäße, vorgereinigt mit Königswasser (auf keinen Fall mit Chromschwefelsäure!), gespült mit Wasser nach 1),

mehrfach ausgedämpft und ständig verschlossen. Nach jedem Gebrauch gleiche Behandlung. Gebrauch stets nur zu gleichen Arbeiten.

4) Bestrahlungsküvetten.

Reinigung durch Einstellen in Königswasser über Nacht, Spülen mit Wasser nach 1), 20-30 min Ausdämpfen. Wir glauben beobachtet zu haben, daß das Ausdämpfen tatsächlich erst unmittelbar vor Verwendung erfolgen darf. (Die quadratischen, aus planparallelen Platten hergestellten, Küvetten hatten den überraschenden Nachteil, daß ihre Ecken so scharfkantig waren, daß sie eine Kapillarwirkung ausübten und so die aufgelegten Deckel mit der Probelösung benetzten; wir mußten daher die Deckel ebenso reinigen).

5) Meßkolben, Pipetten.

Meßkolben und Pipetten behandelten wir ebenso wie die anderen Gefäße. Der Verlust an Maßgenauigkeit wird kompensiert durch die Verwendung stets gleicher Geräte zu gleichen Arbeiten und die wahrscheinlich nur so erreichbare befriedigende Reinigung. Die Pipetten wurden auch außen ausgedämpft, um sie gefahrlos in Lösungen eintauchen zu können.

6) Lösungen.

Herstellung in den so gereinigten Gefäßen unmittelbar vor Gebrauch. Die Verwendung älterer Lösungen erscheint nicht vertretbar. Während der kurzen Momente des Umfüllens wurde darauf geachtet, daß der Abzug eingeschaltet und die Laborluft so sauber wie möglich war.

Bei den Versuchen mit CCl_4 wandten wir die bekannte Reinigungsmethode mit Cl_2 an. Verwendet wurde die gesättigte Lösung als Ausgangslösung. Deren Konzentration ist aber weniger gut bestimmt, insbesondere stören eventl. kleine Tröpfchen von CCl_4 in der überstehenden wässrigen Phase.

Die in der Literatur erwähnte Reinigung mit rauchender H_2SO_4 haben wir zu benutzen versucht, jedoch wegen der Bildung von Phosgen, das nur schwierig entfernbar ist, bald aufgegeben.

Abschnitt 6)

Analytik.

Unsere ersten Versuche, die pH-Messung mit Indikatoren oder der Glaselektrode zur Bestimmung der gebildeten HCl heranzuziehen, sind in der Diplomarbeit SCHWIBACH beschrieben. Es handelt sich hier um das Problem der Bestimmung kleiner Mengen HCl in starker Verdünnung und in ungepufferter Lösung, neben einer kleinen Menge CO_2 und evtl. neben anderen Carbonsäuren. Wir bestimmten die gebildete HCl durch pH-Messung, Titration gegen Indikatoren und potentiometrische Titration, sowie aus der Chloridbestimmung durch Trübungsmessung. Bei entsprechender Eichung lassen sich übereinstimmende Werte erhalten.

I) pH-Messung.

Die Genauigkeit unseres pH-Meßgerätes (Beckmann Typ H 2) betrug ca 0,05 pH Einheiten. Die pH-Anzeige in der 1 m Chloralhydratlösung weicht von der theoretisch berechneten ab, wie eine Eichung zeigt. Die Eichkurve der Abbildung 10 wurde erhalten, durch Zugabe von HCl zur 1 m Chloralhydratlösung und Antragen des gemessenen pH-Wertes gegen den aus der Zugabe errechneten (ohne Aktivitätskorrekturen). Die zu beobachtende Verschiebung ist ähnlich der, die in Mischungen von Wasser mit anderen Lösungsmitteln durch Änderung des Milieus und der H_2O -Konzentration auftritt. Aus einem gemessenen pH-Wert einer bestrahlten 1 m Chloralhydratlösung ermittelten wir mit der Eichkurve der Abbildung 10 einen korrigierten pH-Wert, den wir zur Berechnung der Säurekonzentration benützten. In den stärker verdünnten Lösungen ist -bei pH zwischen 5 und 3- eine besondere Eichkurve nicht notwendig.

II) Potentiometrische Titration.

Die genaueren HCl-Bestimmungen führten wir durch potentiometrische Titration mit n/100 carbonatfreier NaOH und der Glaselektrode des Beckmann pH-Meßgerätes durch.

Bei der Titration mit Indikatoren spielt die Auswahl eines

geeigneten Indikators dann eine besondere Rolle, wenn stark verdünnte Lösungen titriert werden müssen. Allgemein wird in solchen Fällen Bromkresolpurpur verwendet. Die exakte Methode ist, Ermittlung des Äquivalenz-pH aus einer potentiometrischen Titration und Auswahl eines dafür geeigneten Indikators, zB. nach den Angaben von KOLTHOFF⁽²⁷⁾. Wir haben hier aber die potentiometrische Titration allein benützt, weil sie kaum umständlicher ist als eine Titration auf Vergleichsfarbe und den Vorteil hat, Störungen durch kleine Mengen CO_2 leichter zu umgehen.

In der 1 m Chloralhydratlösung zeigt die potentiometrische Titration (siehe Abbildung 11) eine Verschiebung des Äquivalenz-pH-Wertes auf pH 5, die auf die unter I) erwähnte Potentialverschiebung zurückzuführen ist, daneben aber auch dadurch bedingt sein kann, daß das alkalische Gebiet nicht zu erreichen ist, wegen einer Reaktion der OH^- -Ionen mit Chloralhydrat (zu CHCl_3 und HCOO^-). In diesem Fall ist die Auswahl eines geeigneten Indikators erschwert, weil sein Umschlagspunkt in dieser Lösung ebenfalls verschoben sein kann.

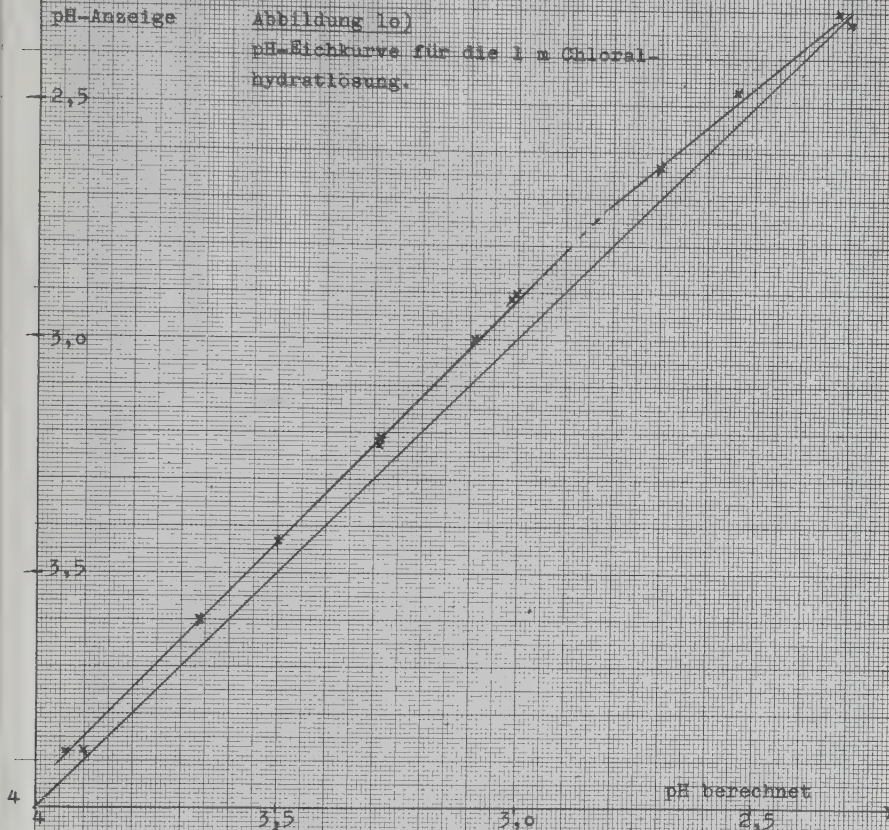
TEPLY, FREEMAN und PLATFORD haben ihre HCl-Bestimmung durch Titration gegen Bromkresolpurpur vorgenommen. Interessanterweise hat PLATFORD, der 0,01 - 8 m Chloralhydratlösungen untersuchte, erwähnt, daß "der Titrationsendpunkt in den höher konzentrierten Chloralhydratlösungen weniger sicher ist". Dies ist nach obigen Ausführungen zu erwarten.

Zur Ermittlung der Äquivalenz-pH-Werte haben wir in den verschiedenen Lösungen vorgelegte HCl mit carbonatfreier n/100 NaOH titriert. In Abbildung 11 und 12 sind einige Beispiele angegeben. Die Auswahl der Äquivalenz-pH-Werte erfolgte dabei auch nach dem Gesichtspunkt einer etwaigen Störung durch kleine Mengen CO_2 . In luftgesättigtem Wasser ist der durch Lösung von CO_2 bedingte Blind-pH ca 5,5 (nach MIKA⁽²⁸⁾ und KOLTHOFF⁽²⁹⁾), eine gewisse Menge CO_2 könnte aber auch bei der Bestrahlung entstehen. Die Selbstzersetzung der Chloralhydratlösungen im Tageslicht spricht ebenfalls dafür, als Äquivalenz-pH einen kleineren Wert als 5,5 zu wählen.

pH-Anzeige

Abbildung 10)

pH-Eichkurve für die 1 m Chloralhydratlösung.



1 pH-Anzeige

pH berechnet

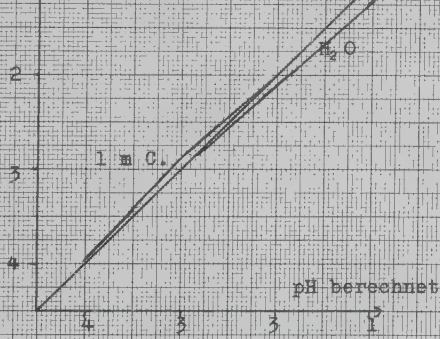


Abbildung 11) Beispiele potentiometrischer Titrations.

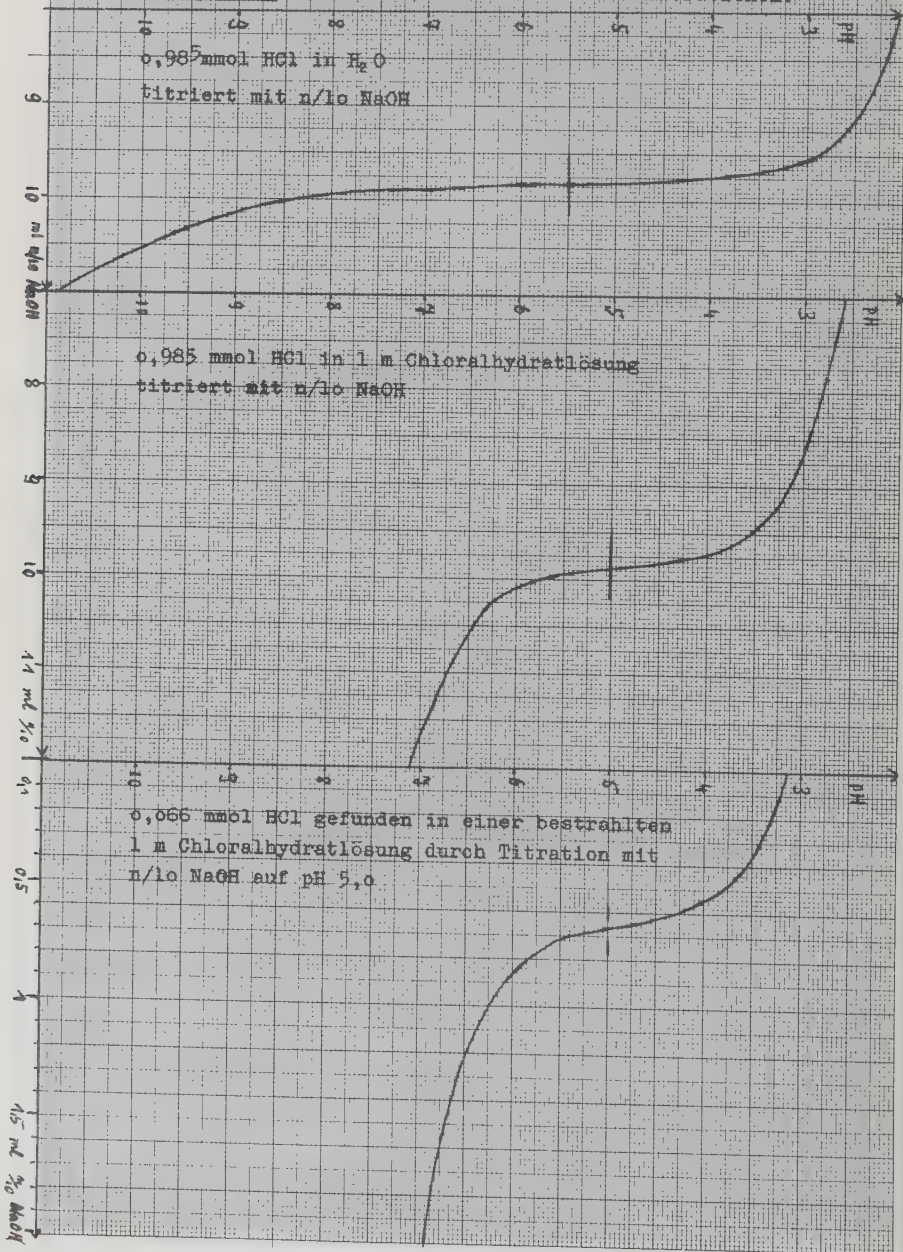
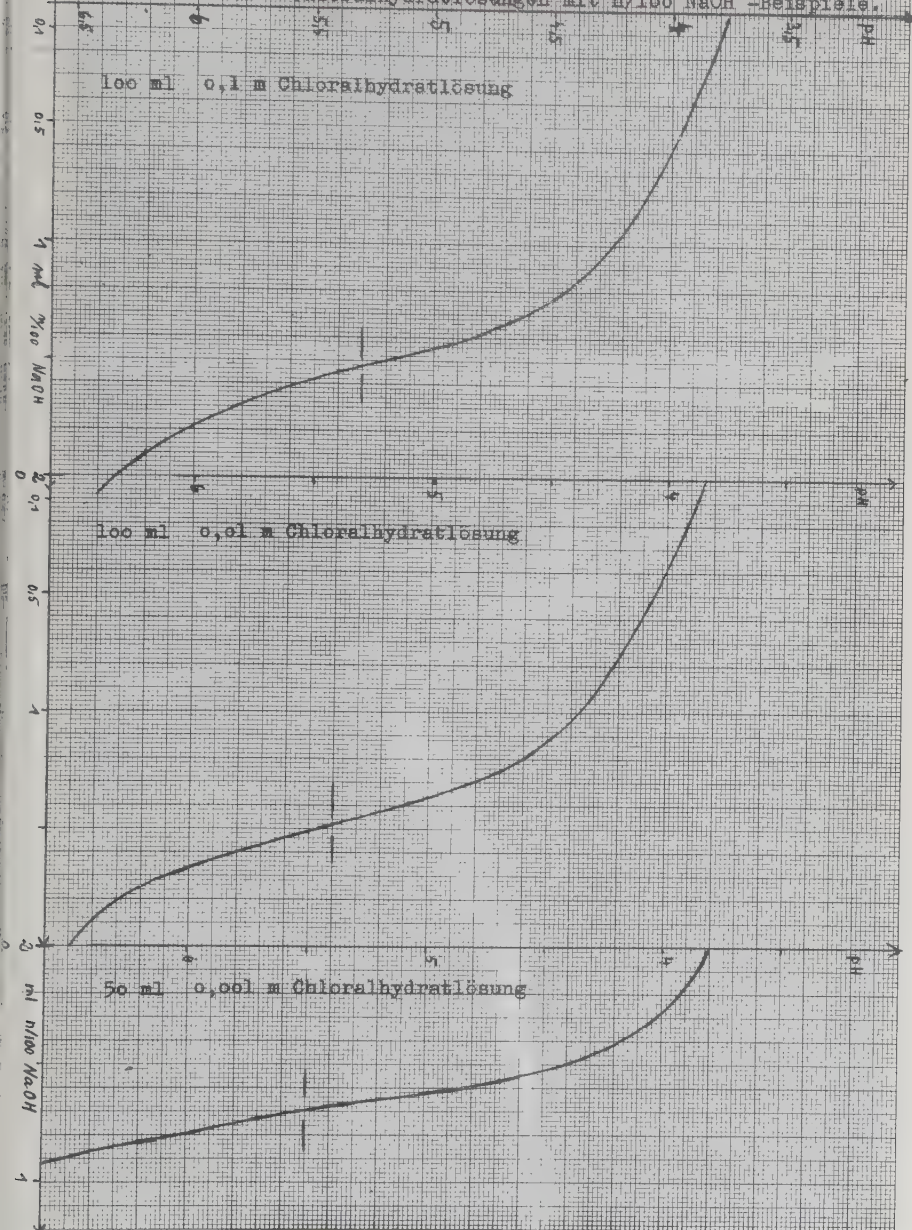


Abbildung 12) Potentiometrische Titration bestrahlter Chloralhydratlösungen mit $n/100$ NaOH - Beispiele.



Die potentiometrische Titration der gebildeten Säure führten wir wie bei der Ermittlung der Eichkurven durch und nahmen als Äquivalenzpunkt:

in der 1 m Chloralhydratlösung:	pH 5,0
" " 0,1 m "	pH 5,3
" " 0,01 m "	pH 5,4
" " 0,001 m "	pH 5,5

III) Chloridbestimmung.

Die Bestimmung kleiner Mengen Chlorid in großer Verdünnung ist unangenehm. Für ein Volum von 3-10 ml, bei einem Chloridgehalt von 10^{-5} - 10^{-3} m, benützten wir eine abgewandelte nephelometrische Vorschrift von BOLTZ⁽³⁰⁾ zur Trübungsmessung mit dem ZEISS Spektralphotometer. Die Trübungsmessung beruht auf einer Messung der scheinbarer Extinktion; diese ist umso größer, je kürzer die Wellenlänge des Meßlichtes ist (nach KORTUM⁽³¹⁾). Wir führten zunächst einige Probemessungen durch, um eine zur Messung geeignete Wellenlänge zu ermitteln. Diese Messungen sind in Abbildung 13 dargestellt. Danach erscheint eine Wellenlänge von 550 nm am günstigen, besonders weil in diesem Bereich Chloralhydrat oder andere gelöste Stoffe nicht durch ihre Eigenabsorption stören. Diese Chloridbestimmung konnten wir daher auch in einer CCl_4 - FeSO_4 - H_2SO_4 - Lösung durchführen. Zu achten ist aber auf eine evtl. Störung durch Chlorverbindungen, die bei 40° C mit AgNO_3 zersetzt werden.

Vorschrift:

In ein kleines Becherglas 9 ml Probelösung geben, aus einer 1,0 ml Pipette 1,00 ml einer n/100 AgNO_3 - Lösung in 0,05 n HNO_3 einlaufen lassen. Kurz umschütteln und in ein Wasserbad von 40° C stellen (Lichtgeschützt), nach genau 30 min vom Wasserbad nehmen, kurz auf Zimmertemperatur kühlen und in die Küvetten zur Extinktionsmessung einfüllen. Nach genau 5 min mit dem Spektralphotometer in 1 oder 2 cm Küvette die scheinbare Extinktion bei 550 nm messen.

Es wird eine Eichkurve aufgenommen. Sie ist nicht linear. Im angegebenen Bereich liegen die gemessenen scheinbaren Extinktionswerte zwischen 0,01 und 1. Eichkurve siehe Abbildung 14.

Abbildung 13)
Chloridbestimmung durch Trübungsmessung.
Wellenlängenabhängigkeit der scheinbaren Extinktion.

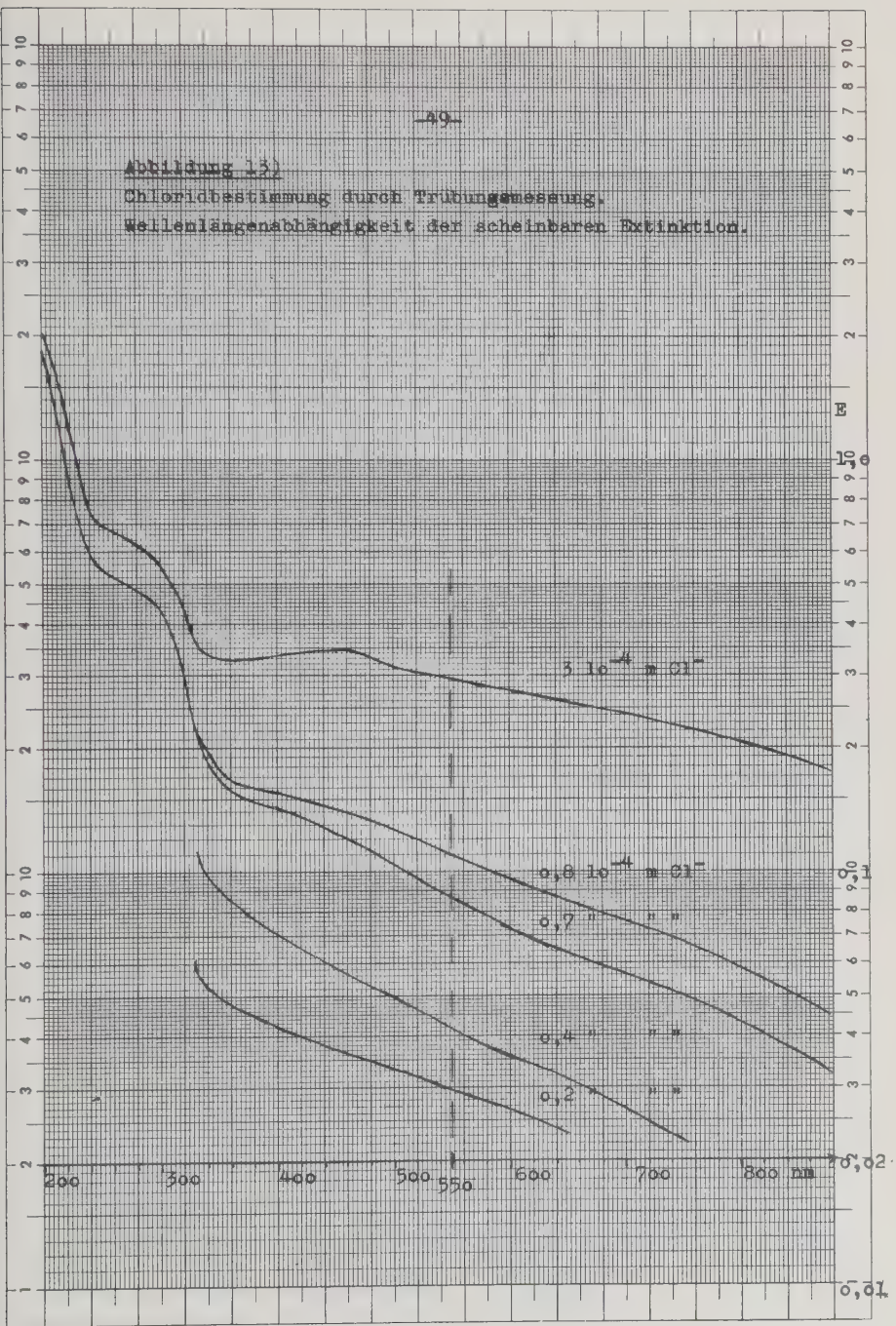
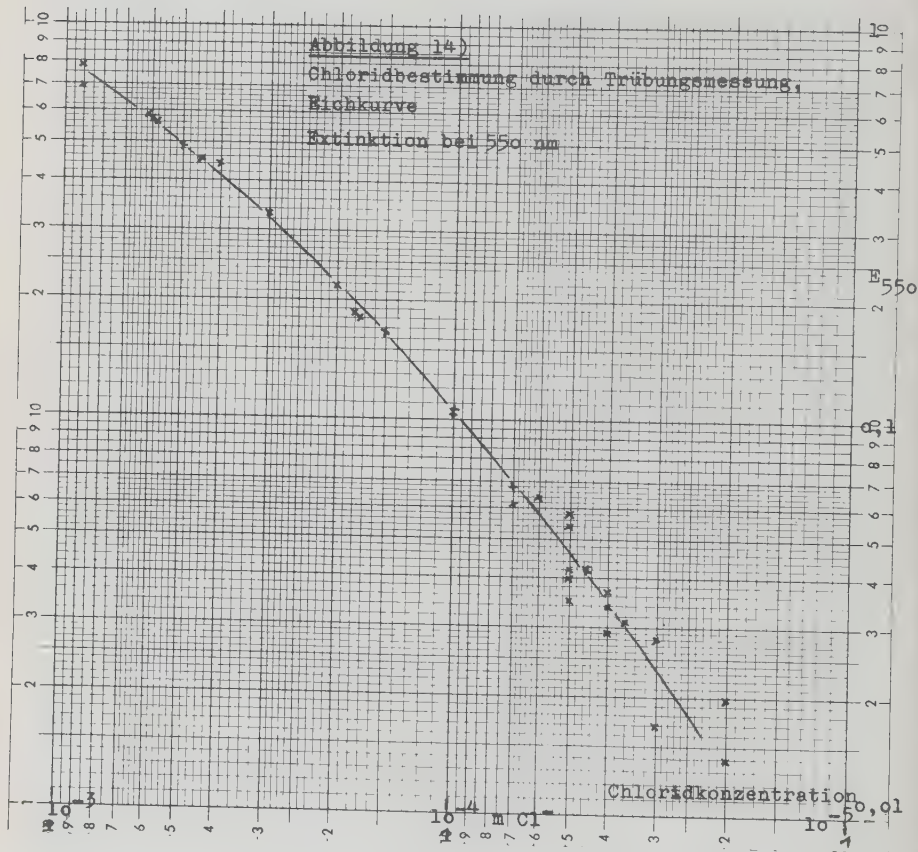


Abbildung 14)

Chloridbestimmung durch Trübungsmessung,

Eichkurve

Extinktion bei 550 nm



Abschnitt 7)

Ausbeute-Dosiskurven.

I) Gebildete Produkte in $\text{CCl}_4/\text{CH}(\text{OH})_2$ -Lösungen.

Aus den Ausführungen über den Mechanismus der HCl -Bildung (s.S. 33) ist zu folgern, daß neben der Bildung von HCl auch die von Säuren wie CO_2 , CCl_3COOH , CHCl_2COOH , HCOOH und anderen Carbonsäuren möglich erscheint.

Mit den beschriebenen analytischen Methoden der pH-Messung, potentiometrischen Titration und Chloridbestimmung durch Trübungsmessung haben wir in bestrahlten 1 m Chloralhydratlösungen Vergleichsmessungen durchgeführt, die darüber Aufschluß geben sollen. Sie sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14)

Vergleichsmessungen der gebildeten Säure in bestrahlten 1 m Chloralhydratlösungen. (124 kV Strahlung, Dosis 1-10 10^{20} eV/l).

Säure aus pH-korr.	Säure durch Titration	Chloridbestimmung
3,40 10^{-4} Mol/l	3,76 10^{-4} Mol/l	3,80 10^{-4} Mol/l
6,03 " "	6,75 " "	7,30 " "
6,17 " "	6,60 " "	7,10 " "
6,46 " "	6,86 " "	-
6,90 " "	-	6,10 " "
6,92 " "	7,38 " "	7,10 " "
7,00 " "	7,54 " "	8,00 " "
7,90 " "	7,12 " "	7,30 " "
12,4 " "	12,2 " "	-
14,6 " "	14,3 " "	-
18,6 " "	19,2 " "	-

Die genauere Methode ist dabei die potentiometrische Titration. Die analytischen Fehler der pH-Messung und besonders der Chloridbestimmung sind größer. Die Messungen zeigen aber, daß die durch pH-Messung, genauer, die durch potentiometrische Titration bestimmte Säure als HCl angesehen werden kann.

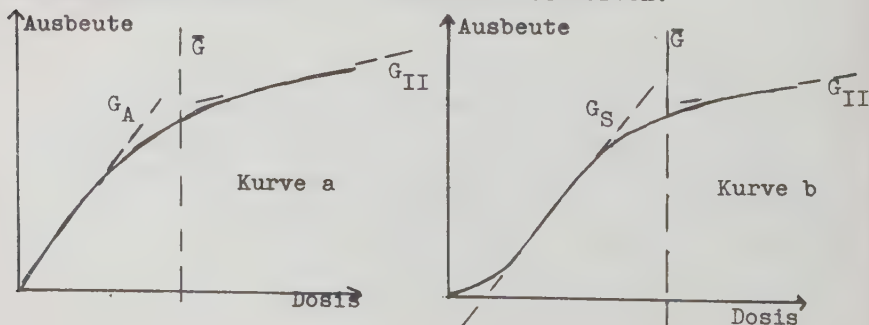
II) G-Wertbestimmung.

Der G-Wert strahlenchemischer Reaktionen ist meist nur innerhalb bestimmter Bereiche unabhängig von der absorbierten Energie. In Abbildung 15 sind schematisch zwei hier interessierende typische Ausbeute-Dosiskurven eingezeichnet und die daraus zu entnehmenden G-Werte dargestellt. Ein bei einer beliebigen Dosis bestimmter G-Wert ($\bar{G}$) ist abhängig von der Dosis. Theoretisch bedeutender ist der in Kurve a das Anfangsstück der Reaktion kennzeichnende G_A -Wert, der einfach der Steigung des geraden Anfangsstücks der Kurve entnehmbar ist. Bei Vorliegen einer Induktionsperiode, wie in Kurve b, kann ein aus der Steigung des geraden Stücks entnehmbarer G_S -Wert zur Charakterisierung der Anfangsausbeute der Reaktion (ohne Induktionsperiode) herangezogen werden. G_{II} schließlich wäre der das spätere Stadium einer Reaktion kennzeichnende G-Wert. Bei einem Studium der Änderung des G-Wertes einer Reaktion durch verschiedene Faktoren ist es notwendig darauf zu achten, daß nur gleichartig bestimmte (und definierte) G-Werte zum Vergleich benützt werden, zB. G_A -Werte, aber nicht ein G_A -Wert mit einem G_{II} -Wert. Gewähr dafür gibt eine Messung des Verlaufs der Ausbeute-Dosiskurve.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Chloralhydrat- und CCl_4 -Lösungen haben die Ausbeute-Dosiskurven die Form der Kurve a in Abbildung 15, wie im folgenden Teil gezeigt wird. Die bestimmten G-Werte sind daher G_A -Werte.

Abbildung 15)

Schematischer Verlauf von Ausbeute-Dosiskurven.



III) Ausbeute-Dosiskurven bestrahlter Chloralhydratlösungen.

1) Ausbeute-Dosiskurve der 1 m Chloralhydratlösung.

a) Meßreihe ohne Temperaturkontrolle.

124 kV Strahlung, je 20 ml einer frischen luftgesättigten 1 m Chloralhydratlösung in den runden Küvetten ohne Deckel, Blindgehalt an Säure nach 2 Stunden ca $2 \cdot 10^{-5}$ m. Dosisleistung $D_e L = 1,66 \cdot 10^{19} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Die Darstellung der Meßwerte in Abbildung 16 zeigt, daß die Ausbeute-Dosiskurve geradlinig ist bis zu einer Dosis von ca $4 \cdot 10^{20} \text{ eV/l}$.

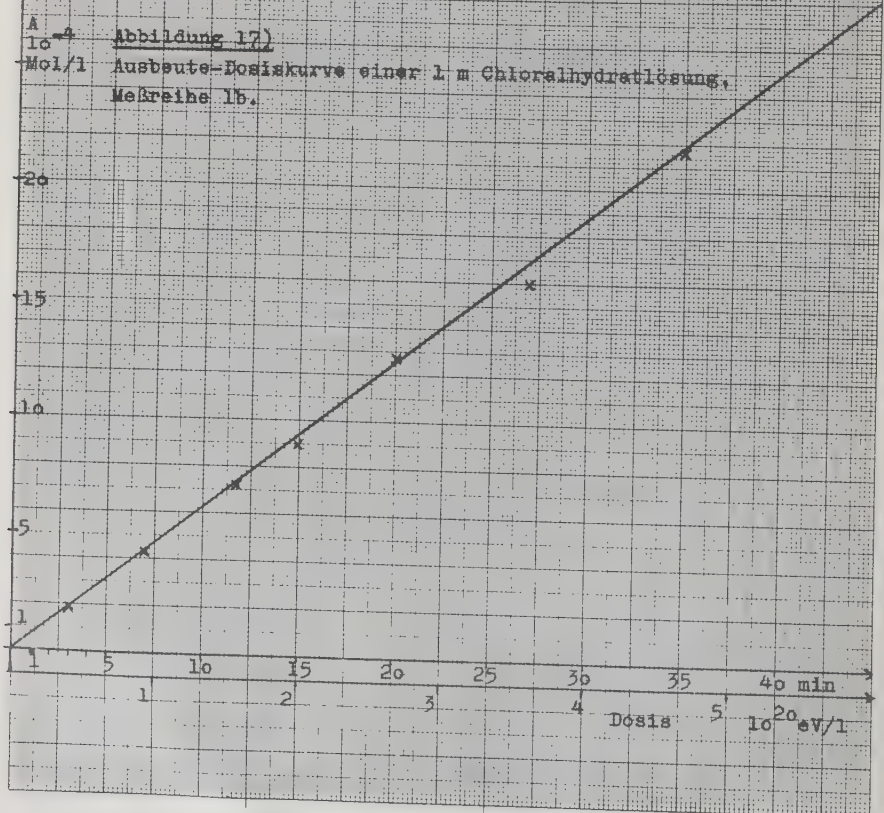
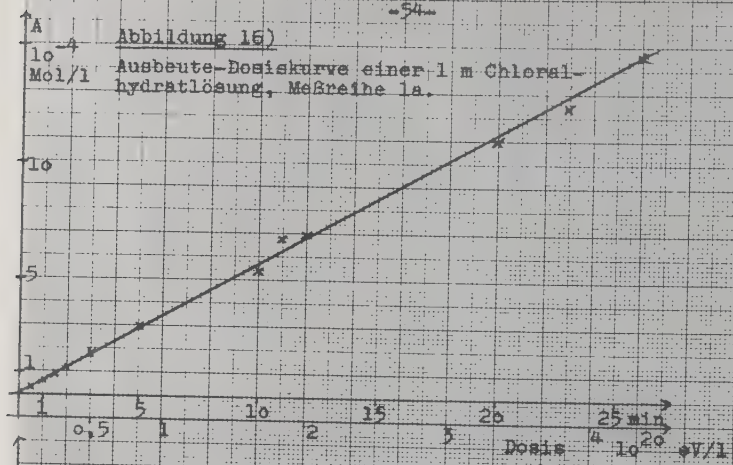
b) Kontinuierliche pH-Messung in bestrahlter 1 m Chloralhydratlösung bei 25 °C.

Die Ermittlung des Verlaufs der Ausbeute-Dosiskurve aus den einzelnen Meßpunkten, wie bei a), ist sehr zeitraubend. Eine kontinuierliche Methode hat dazu den Vorteil, daß der ganze Kurvenverlauf in derselben Probe gemessen wird. Dabei wäre eine elektrodenlose Methode allen anderen vorzuziehen, war uns aber nicht möglich. Wir versuchten den Verlauf der Ausbeute-Dosiskurve in der 1 m Chloralhydratlösung durch kontinuierliche pH-Messung zu verfolgen. Die Änderung des pH der Lösung wird dabei direkt durch die eingetauchten Elektroden eines pH-Meßgerätes angezeigt. Wegen mangelhafter Diffusion schwankt aber die pH-Anzeige bei der Bestrahlung ziemlich und stellt kein exaktes Maß der gebildeten Säure dar. Es ist jedoch einfach durch kurzzeitiges Abschalten der Strahlung und Schütteln der Küvetten eine reproduzierbare konstante pH-Anzeige zu erhalten.

124 kV Strahlung, 50 ml einer frischen 1 m Chloralhydratlösung, Bestrahlungstemperatur 25 °C, Dosisleistung $D_e L$ ca $1,3 \cdot 10^{19} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Die Darstellung der Meßwerte in Abbildung 17 zeigt, daß die Ausbeute-Dosiskurve bis zu einer Dosis von ca $5 \cdot 10^{20} \text{ eV/l}$ geradlinig ist.

Die unterschiedliche Steigung der Meßreihe a und b ist auf verschiedene Temperatur und Dosisleistung zurückzuführen. Berechnung der Säurekonzentration erfolgte aus den gemessenen pH-Werten (nach Korrektur mit Eichkurve der Abbildung 10 und Abziehen des Blindwertes).



2) Ausbeute-Dosiskurve der 0,001 m Chloralhydratlösung.

Da die Reaktion in der 1 m Lösung eine besonders hohe Ausbeute hat (Kettenreaktion), können die mit ihr gemessenen Kurven nicht ohne weiteres auf stärker verdünnte Chloralhydratlösungen übertragen werden,

a) Kontinuierliche Messung bei 25 °C.

Elektrodenpaar des pH-Meßgerätes eingetaucht und zur Messung die Strahlung kurzzeitig abgeschaltet und die Küvetten geschüttelt. Dosisleistung ca $7,5 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die Meßreihe ist in Abbildung 18 dargestellt.

b) Meßreihe bei 25 °C.

Bestimmung der Säure durch pH Messung. Je 50 ml 0,001 m Chloralhydratlösung in den runden Küvetten mit Deckel mit der 124 kV Strahlung bestrahlt, Dosisleistung $1,4 \cdot 10^{19}$. Die Meßreihe ist in Abbildung 19 dargestellt.

c) Bestimmung der Säure durch Titration.

124 kV Strahlung, 25 °C, runde Küvetten mit Deckel, in 22 cm Anodenentfernung, 100 ml 0,001 m Lösung, Dosisleistung $1,3 \cdot 10^{19} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Dosis: Säure, durch potentiometrische Titration:

$3 \cdot 10^{20} \text{ eV/l}$	$1,26 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$
4 " "	1,56 " "
6 " "	2,15 " "

3) Ausbeute-Dosiskurve der 0,01 m Lösung.

124 kV Strahlung, 25 °C, quadratische Küvetten mit Deckel, vier Stück im Quadrat zusammengestellt, je 50 ml frische 0,01 m Chloralhydratlösung, Anodenentfernung 30 cm. Die vier Proben einzeln titriert und die erhaltenen Werte gemittelt. Dosisleistung $1,42 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

<u>min.</u>	<u>Dosis(eV/l):</u>	<u>pot.Titration</u>	<u>G-Wert</u>
115	$1,63 \cdot 10^{20}$	$2,08 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$	76,6
180	2,55 "	3,15 " "	74,2

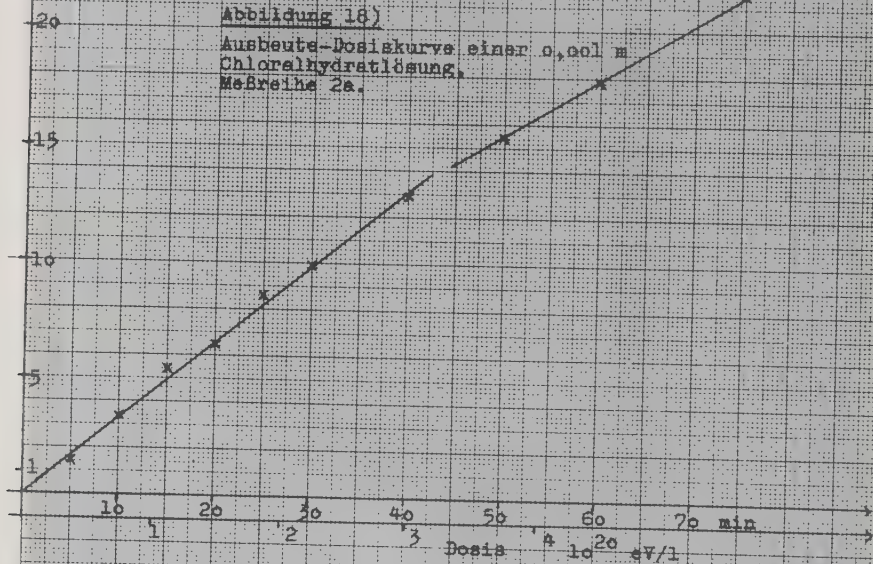
4) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Messungen mit der 0,001 m Chloralhydratlösung zeigen einen Kurvenverlauf (vgl. Abb. 18 und 19), der im Anfangsstück, bis zu einer Dosis von ca $3 \cdot 10^{20} \text{ eV/l}$, geradlinig ist. Bei höheren Dosen nimmt die Steigung der Kurven ab.

$A \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$

Abbildung 18)

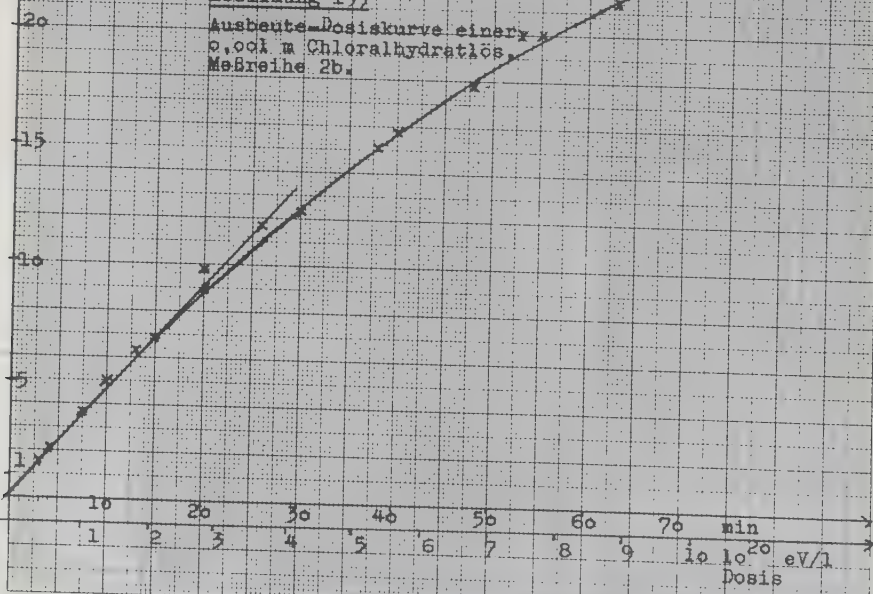
Ausbeute-Dosiskurve einer 0,001 M
Chloralhydratlösung,
Meßreihe 2a.



$A \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$

Abbildung 19)

Ausbeute-Dosiskurve einer
0,001 M Chloralhydratlösung,
Meßreihe 2b.



Die Abnahme der Ausbeute bei Dosen über $3 \cdot 10^{20}$ eV/l zeigen auch die durch Titration bestimmten Werte der Meßreihe 2c. Eine besonders genaue Messung mit der 0,01 m Chloralhydratlösung (vgl. 3) zeigt nochmals, daß die spezifische Ausbeute bei Dosen unter $3 \cdot 10^{20}$ eV/l praktisch konstant ist.

Zusammenfassend ist aus den Messungen zu entnehmen, daß im Konzentrationsbereich von 0,001 - 1 m Chloralhydrat und bei Dosisleistungen zwischen $1 \cdot 10^{18}$ - $2 \cdot 10^{19}$ eV l⁻¹ min⁻¹ die Ausbeute-Dosiskurve bis zu Dosen von ca $3 \cdot 10^{20}$ eV/l praktisch linear ist und damit ein G_A -Wert in diesem Bereich eindeutig definiert ist (vgl. S. 52).

IV.) Verlauf der Ausbeute-Dosiskurve in CCl₄-Lösungen.

Wir haben einige Versuche mit wässrigen, luftgesättigten Lösungen von CCl₄ durchgeführt, einerseits weil Verunreinigungen hier leichter auszuschließen sind (mit der aus der Photochemie bekannten Reinigungsmethode mit Cl₂) und andererseits, weil CCl₄ nur C-Cl-Bindungen enthält und die beobachteten Abhängigkeiten eindeutig der C-Cl-Bindung zuzuordnen sind.

1) Vorversuche, ohne Temperaturkontrolle. (pH-Messung).

- a) 124 kV Strahlung, runde Bestrahlungsküvetten ohne Deckel, je 20 ml einer luftgesättigten wässrigen Lösung von CCl₄ (ca 0,005 m), Blind pH ca 5,5; Dosisleistung $8,2 \cdot 10^{18}$. Die Meßreihe ist in Abbildung 20 dargestellt.
- b) Ebenso, aber Dosisleistung ca $3,3 \cdot 10^{19}$ eV l⁻¹ min⁻¹.

min. Säure aus pH

3	$0,9 \cdot 10^{-5}$ m	Der Kurvenlauf ist analog der Meßreihe a.
6	2,2 " "	
10	4,4 " "	
15	5,6 " "	
20	6,7 " "	

2) Kontinuierliche pH-Messung.

Durchführung der Messung wie beim Chloralhydrat beschrieben. (s.s.53). 50 ml CCl₄-Lösung in den runden Küvetten bei 25°C. Dosisleistung ca $7 \cdot 10^{18}$ eV l⁻¹ min⁻¹. Darstellung der Meßreihe siehe Abbildung 21.

Abbildung 20)

Ausbeute-Dosiskurve einer $0,005 \text{ m CCl}_4$ -Lösung,
Vorversuch, ohne Temperaturkontrolle.
Meßreihe 1a.

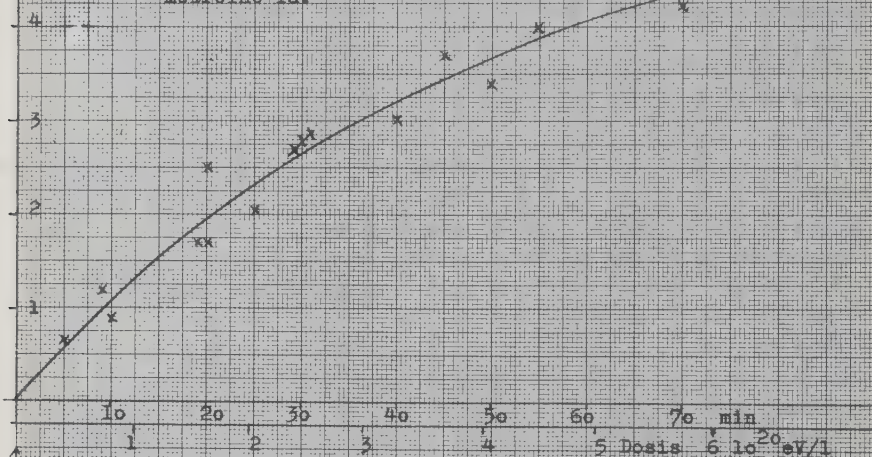
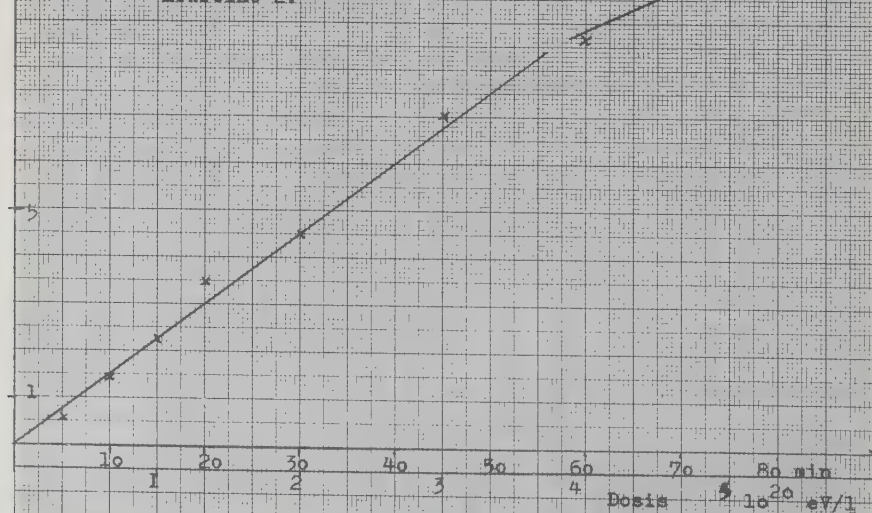


Abbildung 21)

Ausbeute-Dosiskurve einer $0,005 \text{ m CCl}_4$ -Lösung,
Meßreihe 2.



3) Bestrahlung einer 0,005 m CCl_4 -Lösung bei 25 °C.

124 kV Strahlung, 100 ml Lösung in den runden Küvetten mit Deckel, Dosisleistung $7,0 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

min.	Dosis (eV/l)	Säure aus pH	pot.Titr.
15	$1,05 \cdot 10^{20}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$	$0,21 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$
45	3,14 "	0,60 "	0,63 " "
120	8,40 "	1,30	1,42 " "

4) Bestrahlung einer 0,005 m CCl_4 -Lösung bei 10 °C.

a) 124 kV Strahlung, 100 ml Lösung in den runden Küvetten mit Deckel, Dosisleistung $7,0 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

min.	Dosis (eV/l)	Säure aus pH	pot.Titr.
30	$2,1 \cdot 10^{20}$	$0,51 \cdot 10^{-4}$	$0,42 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$
30	" "	0,49 "	-

b) 124 kV Strahlung, 10 ml Lösung in den quadratischen Küvetten (3,3·3,3·3,0 cm) mit Deckel, vier Stück im Quadrat zusammengestellt. Dosisleistung $6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Diese Meßreihe ist zusammen mit den Meßreihen 3) und 4a) in Abbildung 22 dargestellt. (Säure bestimmt aus pH).

5) Zusammenfassung der Meßreihen mit 0,005 m CCl_4 -Lösung.

Die Meßreihen sind zum Teil ungenau, zeigen jedoch, daß eine Induktionsperiode nicht vorliegt, und daß bis zu Dosen von ca $4 \cdot 10^{20} \text{ eV/l}$ die Ausbeute-Dosiskurve geradlinig ist, also wie bei den Chloralhydratlösungen.

6) Ausbeute-Dosiskurve der $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ CCl_4 -Lösung.

Je 10 ml einer auf das zehnfache verdünnten gesättigten wässrigen CCl_4 -Lösung -d.i. 0,0005 m- mit der 124 kV Strahlung in den quadratischen Küvetten (3,3·3,3·3,0 cm) mit Deckel, in 30 cm Anodenentfernung, bei 25 °C und einer Dosisleistung von $6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ bestrahlt. Bestimmung der Säure durch pH-Messung.

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.

Abbildung 22)

Ausbeute-Dosiskurve der $0,005 \text{ m CCl}_4$ -Lösung.

Meßwerte aus 3, 4a und Meßreihe 4b.

(T = Meßreihe 3
x = " 4a
x = " 4b)

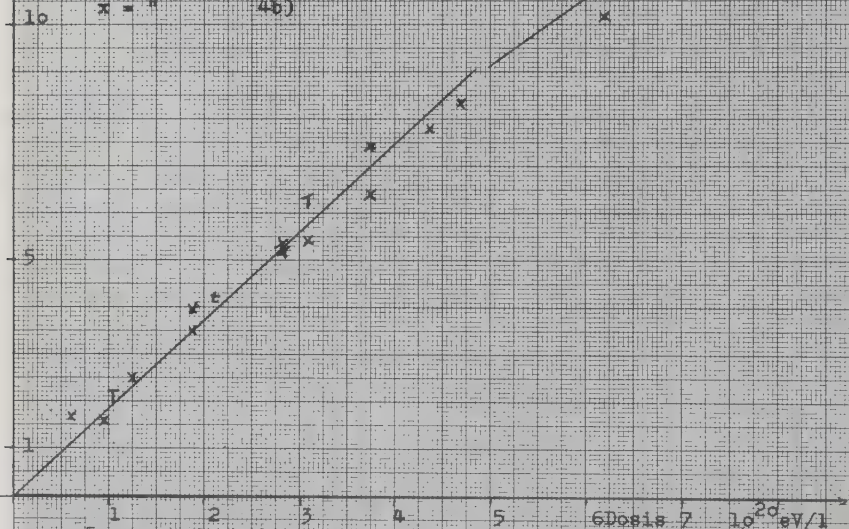
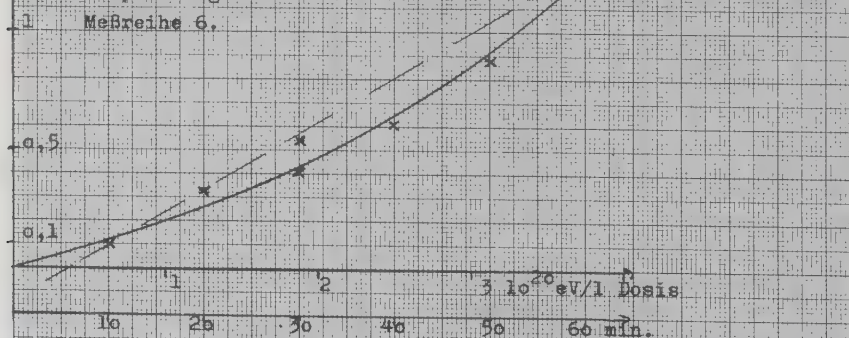


Abbildung 23)

Ausbeute-Dosiskurve einer $5 \cdot 10^{-4} \text{ m CCl}_4$ -Lösung.

Meßreihe 6.



V) Diskussion.

Nach ANDREWS und FREEMAN ist die Ausbeute-Dosiskurve von Chloralhydratlösungen geradlinig, nach MINDER und TEPLY ist in CHCl_3 -Lösungen eine kleine Induktionsperiode zu beobachten. (Die Abnahme der Steigung bei höheren Dosen ist auf O_2 -Verbrauch zurückzuführen).

Bei unseren ersten Versuchen (Diplomarbeit SCHWIBACH) haben wir je 3 ml 0,05-l m Chloralhydratlösung, 0,05 m 1,1-Dichloräthanlösung, 0,08 m 1,2-Dichloräthanlösung und 0,005 m CCl_4 -Lösung in abgeschnittenen Reagensgläsern mit einer 45 kVS Strahlung bestrahlt und die gebildete Säure durch pH-Messung bestimmt. Dabei haben wir in allen untersuchten Lösungen eine Induktionsperiode beobachtet. In Abbildung 24 sind einige dieser Meßkurven angegeben, ebenso ist die von TEPLY für CHCl_3 -Lösung angegebene Ausbeute-Dosiskurve, umgerechnet auf unsere Einheiten, mit eingezeichnet.

Die damals gefundenen Induktionsperioden haben wir unter den Bedingungen dieser Arbeit nicht mehr beobachtet, d.h. mit einer Ausnahme, nämlich der in Abbildung 23 dargestellten Ausbeute-Dosiskurve der 0,0005 m CCl_4 -Lösung. In dieser Meßreihe wurden je 10 ml einer nur 0,0005 m CCl_4 -Lösung bestrahlt und die gebildete sehr kleine Menge Säure durch pH-Messung bestimmt (pH ca 5). Unsere genaueren Messungen dagegen, bei denen wir keine Induktionsperiode beobachten, haben wir mit relativ viel Lösung (50 ml zB.) in Küvetten aus alkaliarmen Glas durchgeführt. Da die zitierten Autoren wahrscheinlich auch nur mit kleinen Mengen Lösung gearbeitet haben, liegt es nahe anzunehmen, daß die experimentell beobachteten Induktionsperioden nur vorgetäuscht sind.

Ein Fehler dieser Art ist leicht möglich durch einen Alkalifehler der verwendeten Bestrahlungsgefäße, vor allem, wenn das Volum der Lösung und die gebildete Menge Säure klein ist.

Bei Säurekonzentrationen um 10^{-5} Mol/l ist auch ein Einfluß der gelösten Kohlensäure auf pH oder Leitfähigkeitsmessung zu diskutieren, denn die kleine Menge CO_2 , die in diesen Lösungen vorhanden ist, kann als Puffer für sehr

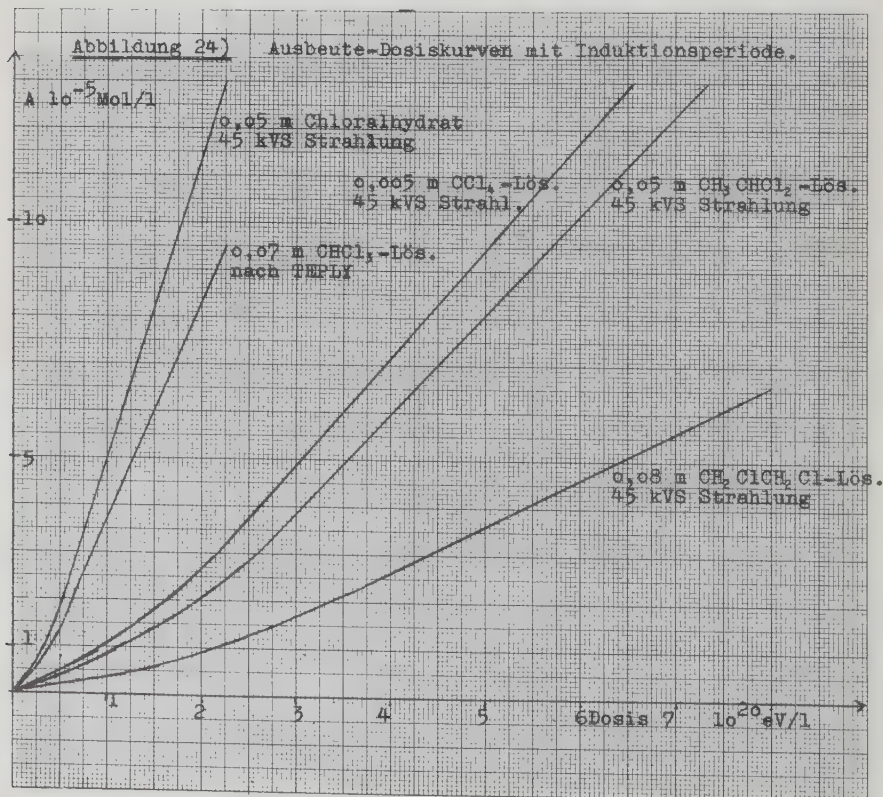
kleine Mengen starker Säure wirken.

MINDER und TEPLY haben die beobachtete Induktionsperiode als wesentlichen Bestandteil der indirekten Strahlenwirkung aufgefaßt. Es ist anzunehmen, daß diese Erklärung nicht stichhaltig ist (siehe Abschnitt Kinetik).

Abgesehen davon könnte eine Induktionsperiode auch durch Verunreinigungen verursacht sein, dies halten wir aber für weniger wahrscheinlich.

Zusammenfassend ist festzustellen:

Die anscheinend genaueren Messungen, bei denen Säureverluste weitgehend vermieden werden, zeigen keine Induktionsperiode.



Abschnitt 8)

Dosisleistungsabhängigkeit von G (HCl).

Die Messungen des Verlaufs der Ausbeute-Dosiskurven bei -strahlter Chloralhydratlösungen haben gezeigt, daß ein G_A -Wert als Steigung des geraden Teils der Kurve eindeutig definiert ist. Es ist dabei nicht notwendig, den ganzen Kurvenverlauf zu bestimmen, sondern es genügt, einen Meßpunkt bei einer Dosis von nicht über $3 \cdot 10^{20}$ eV/l genau genug zu messen.

1) Methode der Anodenstromänderung.

Eine Messung der Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes stark dosisleistungsabhängiger Reaktionen wird unexakt, wenn die differentielle Dosisleistung innerhalb der Probe nicht einigermaßen konstant ist. Ein Fehler dieser Art wird besonders unangenehm, wenn die Änderung der Integraldosisleistung (bei einer Untersuchung der Abhängigkeit des G-Wertes von der Integraldosisleistung) durch Maßnahmen erzielt wird, die den räumlichen Verlauf der differentiellen Dosisleistung stark ändert. Dies ist der Fall, wenn die Änderung der Dosisleistung durch Änderung geometrischer Faktoren (zB. Schichtdicke, Anodenentfernung) oder durch Änderung der Quantenenergie der Strahlung (zB Spannung, Filter) vorgenommen wird; vor allem im Röntgengebiet, wo die Schwächung der einfallenden Strahlung in der Probe und daher Änderungen der differentiellen Dosisleistung selten vernachlässigbar sind.

Von solchen Nachteilen frei ist eine Methode, die die Änderung der Dosisleistung durch Änderung des Anodenstroms der Röntgenröhre vornimmt, denn die Strahlungsausbeute einer Röntgenröhre ist (nach LIECHTI⁽²⁵⁾) streng proportional dem Anodenstrom (die spektrale Zusammensetzung der Strahlung ist bei gleicher Spannung konstant).

Bei nicht zu großer Schichtdicke und nicht zu kleiner Anodenentfernung läßt sich durch die Methode der Anodenstromänderung die Dosisleistungsabhängigkeit einer Reaktion am exaktesten ermitteln.

1) 1 m Chloralhydratlösung.

124 kV Strahlung, 30 cm Anodenentfernung, 25 °C, je 50 ml 1 m Lösung in den quadratischen Küvetten (5,3·5,3·5,0 cm) mit Deckel, vier Stück im Quadrat zusammengestellt.

Bestimmung der Säure durch potentiometrische Titration unmittelbar nach und ca 2 Stunden nach der Bestrahlung. Eine evtl. Nachwirkung ist danach nur ca 1-2 %.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15)

Dosisleistungsabhängigkeit von G (HCl) in 1 m Chloralhydratlösungen - Methode der Anodenstromänderung.

mA	min	Dosis(eV/l)	$D_e L(eV l^{-1} min^{-1})$	$A(10^{-4} Mol/l)$	G (HCl)
5	80	$2,26 \cdot 10^{20}$	$2,82 \cdot 10^{18}$	10,52-10,62	281-283
10	40	" "	5,65 "	8,80 - 8,86	234-236
20	20	" "	11,3 "	7,80 - 8,04	208-214
20	20	" "	" "	7,78 - 7,86	207-212

2) 0,001 - 0,1 m Chloralhydratlösungen.

Je vier Proben zu 50 ml wie bei 1) beschrieben bestrahlt.

Bestimmung der Säure durch potentiometrische Titration.

Zusammenstellung der Meßergebnisse in Tabelle 16.

Tabelle 16)

Dosisleistungsabhängigkeit von G (HCl) in 0,001 - 0,1 m Chloralhydratlösungen - Methode der Anodenstromänderung.

mA	min	Dosis(eV/l)	$D_e L(eV l^{-1} min^{-1})$	$A(Mol/l)$	G (HCl)
<u>a) 0,001 m Lösung</u>					
5	180	$2,53 \cdot 10^{20}$	$1,40 \cdot 10^{18}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	42,6
12	75	" "	3,37 "	1,40 "	33,8
20	45	" "	5,62 "	1,30 "	30,8
20	45	" "	" "	1,22 "	29,0
<u>b) 0,01 m Lösung</u>					
5	180	$2,56 \cdot 10^{20}$	$1,42 \cdot 10^{18}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	73,2
10	90	" "	2,84 "	2,56 "	60,5
15	60	" "	4,26 "	2,22 "	52,5
20	45	" "	5,68 "	2,03 "	48,0
22	40,5	" "	6,24 "	2,00 "	46,0
<u>c) 0,1 m Lösung</u>					
5	90	$1,40 \cdot 10^{20}$	$1,56 \cdot 10^{18}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	129
10	90	2,81 "	3,12 "	4,60 "	98,9
20	45	" "	6,24 "	3,56 "	76,5

II) Weitere Messungen.

Eine Reihe weiterer Messungen des G-Wertes von 10^{-4} - 1 m Chloralhydratlösungen bei verschiedener Dosisleistung und unter verschiedenen Bedingungen, jedoch alle bei 25 °C, sind in der Tabelle 17 zusammengestellt. Sie erstrecken sich vor allem in einen Dosisleistungsbereich, der durch die Methode der Anodenstromänderung nicht zugänglich war, aber besonders wegen der Ergebnisse von ANDREWS interessierte. Die erreichbare Übereinstimmung der Meßwerte ist wegen Änderung der Anodenentfernung, der Schichtdicke und der Verwendung verschiedener Küvetten nicht mehr so gut, genügt aber, um zu zeigen, daß die Dosisleistungsabhängigkeit, wie sie durch die Methode der Anodenstromänderung im Bereich von ca $1-7 \cdot 10^{18}$ eV l⁻¹ min⁻¹ gefunden wurde, auch noch zumindest bis zu $2 \cdot 10^{19}$ eV l⁻¹ min⁻¹ besteht.

Tabelle 17)

Verschiedene G-Wertbestimmungen in Chloralhydratlösungen.

124 kV Strahlung und 25 °C Bestrahlungstemperatur.

Bestimmung der Säure durch potentiometrische Titration.

Konz. Mol/l	Dosisleist. eV l ⁻¹ min ⁻¹	Dosis eV/l	Ausbeute Mol/l	G _A (HCl)	Bedingungen
1	14,1 10^{18}	2,11 10^{20}	7,00 10^{-4}	200	a-d-f
1	29,5 "	2,27 "	5,60 "	149	a-d-g
0,1	16,3 "	1,63 "	1,52 "	56,1	a-d-g
0,01	13,5 "	2,56 "	1,64 "	38,6	a-d-g
0,01	7,10 "	2,13 "	1,48 "	41,8	a-d-f
0,01	8,97 "	1,35 "	0,97 "	43,5	b-e-f
0,001	14,0 "	2,80 "	0,94 "	20,0	a-e-g
0,001	13,4 "	3,07 "	1,26 "	24,7	a-d-g
0,00013	5,62 "	2,25 "	0,43 "	11,5	c-e-f
0,0001	5,62 "	2,53 "	0,42 "	10,0	c-e-f

a = Bestrahlungsküvette rund, mit Deckel

b = " quadratisch, vier Stück, ohne Deckel

c = " " mit "

d = 100 ml Lösung

e = 50 ml Lösung

f = 30 cm Anodenabstand

g = 22 " "

III) Zusammenfassung der Meßergebnisse.

Die in Tabelle 15, 16 und 17 angegebenen Meßergebnisse sind in Abbildung 25 dargestellt. Die doppeltlogarithmische Darstellung zeigt die Streuung der Meßpunkte. Wie zu erwarten, ist die Streuung der durch Anodenstromänderung ermittelten Meßpunkte am geringsten. Die eingezeichneten Linien dienen dabei als Mittelwerte der Meßreihen. Sie sind durch die in Tabelle 18 angegebenen Gleichungen ausdrückbar und gestatten für bestimmte ausgewählte Dosisleistungswerte den G-Wert der verschieden konzentrierten Lösungen abzulesen.

Tabelle 18)

Gleichungen der Meßkurven der Abbildung 25.

1 m Chloralhydratlösung:	G (HCl) =	375 DL ^{-0,25}
0,1 m	"	= 142 DL ^{-0,33}
0,01 m	"	= 81,6 DL ^{-0,30}
0,001 m	"	= 45,5 DL ^{-0,25}

Bemerkung: Einheit der Dosisleistung dabei: 10^{18} eV l⁻¹min⁻¹.

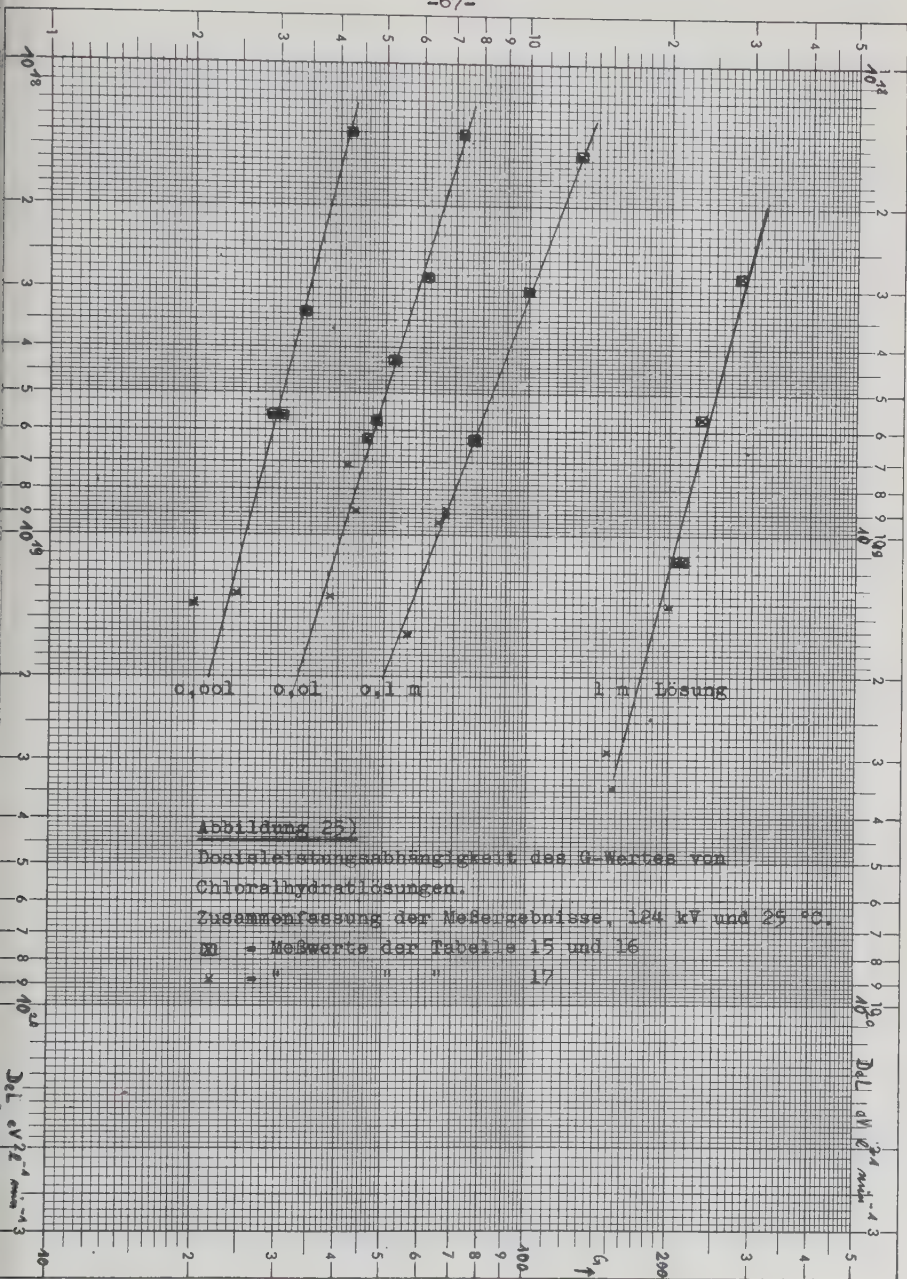
FREEMAN hat berichtet, daß der G-Wert der 1 m Chloralhydratlösung durch eine lineare Funktion der reziproken Dosisleistung darstellbar ist. In Abbildung 26 haben wir unsere Meßwerte gegen die reziproke Wurzel aus der Dosisleistung angetragen. Es ist zu ersehen, daß die Meßkurven durch eine lineare Funktion der reziproken Dosisleistung ausgedrückt werden können. Die entsprechenden Gleichungen sind in Tabelle 19 angegeben. Bemerkenswert ist, daß auch die verdünnteren Lösungen diese Abhängigkeit des G-Wertes von der Dosisleistung zeigen (darauf wird in Abschnitt 13 und 14 eingegangen).

Tabelle 19)

Gleichungen der Meßkurven der Abbildung 26.

1 m Chloralhydratlösung:	G (HCl) =	135 + 247 DL ^{-0,50}
0,1 m	"	= 24 + 131 "
0,01 m	"	= 22 + 61,1 "
0,001 m	"	= 16,5 + 31,3 DL ^{-0,50}

Einheit der Dosisleistung: 10^{18} eV l⁻¹min⁻¹.



G (HCl)

-68-

250

1 m Lösung

200

Abbildung 26)

Abhängigkeit des G-Wertes von
Chlorhydratlösungen von der
reziproken Dosisleistung.

124 kV Strahlung und 25 °C.

(Messwerte der Tabellen 15, 16 und 17.)

150

100

0,1 m Lösung

50

0,01 m Lösung

0,001 m Lösung

10

$(10^{18} \text{ ev l}^{-1} \text{ min}^{-1})_1$

0,1

0,2

0,3

0,4

0,5

0,6

0,7

0,8

$\sqrt{DL}$

1

IV) Vergleich mit Literaturergebnissen.

Die Abhängigkeit des G-Wertes von der Dosisleistung in 0,001 bis 1 m Chloralhydratlösungen nach unseren Messungen und den Angaben der Literatur ist in Abbildung 27 zusammengestellt. Die Umrechnung der Dosisleistungsangaben der Literatur erfolgte mit den Umrechnungsfaktoren der Tabelle 8. Bei den G-Werten der Diplomarbeit SCHWIBACH ist eine genauere Angabe der Dosisleistung wegen des nicht genau bekannten bestrahlten Volums nicht möglich.

Die Abbildung 27 zeigt:

1) 1 m Chloralhydratlösung.

Es liegen Messungen von FREEMAN (Gammastrahlung und Betatronstrahlung bei 24 °C), PLATFORD (β-Strahlung bei 25 °C) und ANDREWS (50-200 kVS) vor. Die angebliche Dosisleistungsunabhängigkeit der Meßwerte von ANDREWS ist bereits besprochen (s.S.26). Als Vergleich ist nur der mit 200 kVS bei ca 10^{18} eV $l^{-1}min^{-1}$ bestimmte Wert brauchbar. Im Dosisleistungsbereich von $10-100 \cdot 10^{18}$ eV $l^{-1}min^{-1}$ liegen noch zwei Meßpunkte der Diplomarbeit SCHWIBACH, die auch in diesem Bereich Dosisleistungsabhängigkeit zeigen. Die verschiedenen Meßreihen zeigen starke Streuungen, wegen der hohen G-Werte ist dies aber fast zu erwarten, so daß zusammenfassend eine befriedigende Übereinstimmung der unter verschiedensten Bedingungen erhaltenen Meßwerte festzustellen ist.

2) 0,1 m Chloralhydratlösung.

Unsere Meßreihe berührt einen Meßpunkt von PLATFORD (β Strahlung), den von ANDREWS mit 200 kVS erhaltenen und einen Meßpunkt der Diplomarbeit SCHWIBACH (40 kVS), der andere Meßpunkt der Diplomarbeit SCHWIBACH (45 kVS) liegt bei höheren Dosisleistungen und zeigt auch dort, im Gegensatz zu ANDREWS, Dosisleistungsabhängigkeit. Die Übereinstimmung der verschiedenen Meßpunkte mit unserer Meßreihe ist gut.

3) 0,01 m Chloralhydratlösung.

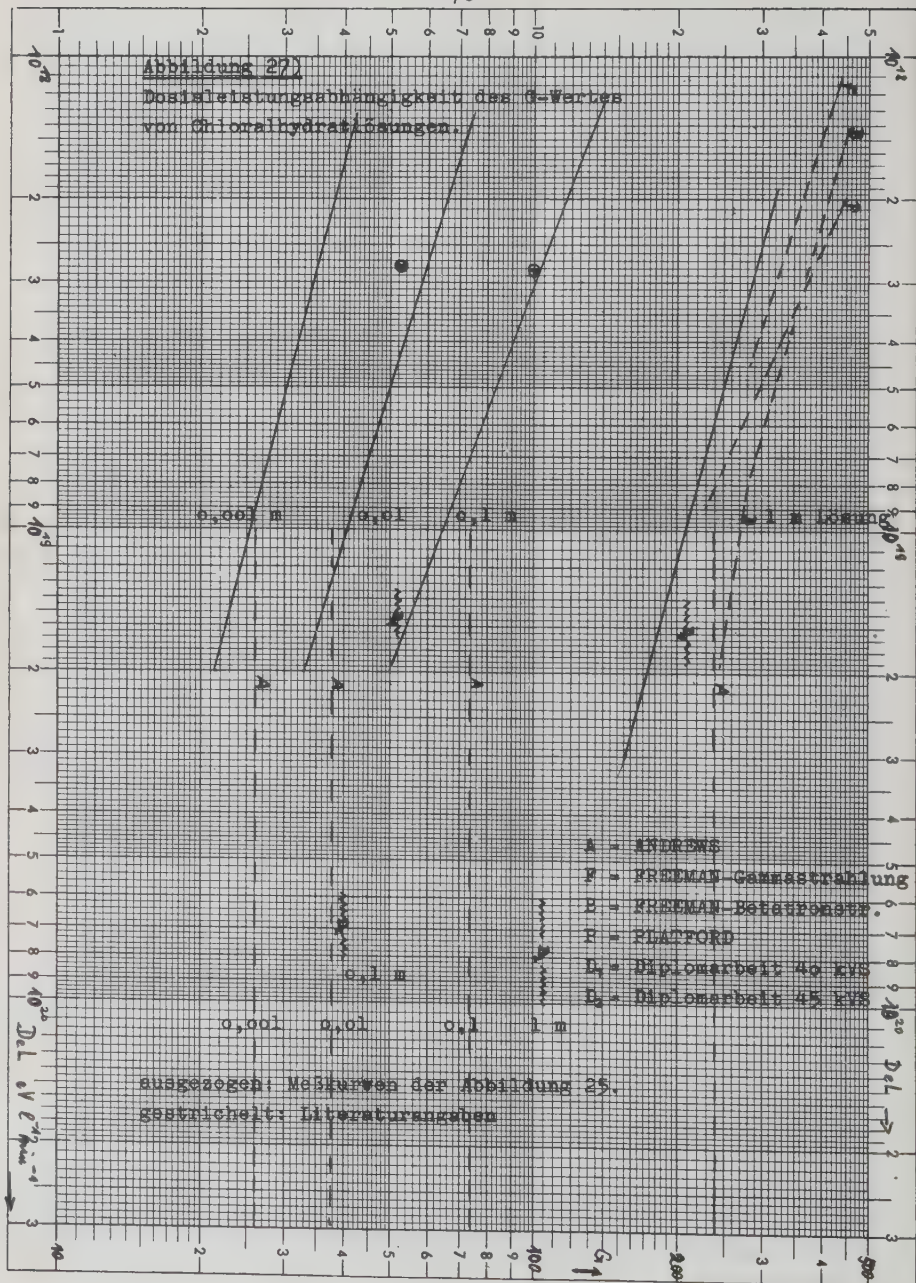
Unsere Meßreihe berührt einen Meßpunkt von PLATFORD und den von ANDREWS mit 200 kVS erhaltenen in guter Übereinstimmung.

4) 0,001 m Chloralhydratlösung.

Unsere Meßreihe berührt den von ANDREWS mit 200 kVS erhaltenen Meßwert.

Abbildung 27

Dosisleistungabhängigkeit des G-Wertes
von Chlorhydratlösungen.



Abschnitt 9)

Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes.

I) 0,0001 - 1 m Chloralhydratlösungen.

Bei dieser stark dosisleistungsabhängigen Reaktion muß die Messung der Konzentrationsabhängigkeit von G (HCl) bei gleicher Dosisleistung erfolgen; d.h. gleicher Energiedosisleistung und nicht nur gleicher Bestrahlungsdosisleistung (wie bei ANDREWS), denn bei unseren Quantenenergien ist der Energieabsorptionskoeffizient der konzentrierteren Lösungen von der Chloralhydratkonzentration abhängig.

Es ist daher richtiger, die Konzentrationsabhängigkeit von G (HCl) in Chloralhydratlösungen nicht einfach durch Änderung der Konzentration, bei sonst anscheinend gleichen Bedingungen, zu messen, sondern sie aus der Darstellung der Dosisleistungsabhängigkeit der verschiedenen konzentrierten Lösungen - nämlich in Abbildung 25- bei bestimmter, in allen Lösungen jeweils gleicher, Dosisleistung zu entnehmen. Der Verlauf der so bestimmten Abhängigkeit des G-Wertes von der Chloralhydratkonzentration ist in Abbildung 29 dargestellt.

II) 0,0005 - 0,005 m CCl₄-Lösungen.

Zur Ergänzung haben wir auch einige Messungen der Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von CCl₄-Lösungen durchgeführt und in Abbildung 28 miteingezeichnet. Wegen der geringen Löslichkeit von CCl₄ in Wasser ist der Meßbereich jedoch klein.

a) 0,005 m Lösung (d.i. die gesättigte wässrige Lösung).

124 kV Strahlung, Dosisleistung $6-7 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$,
Dosis $4 \cdot 10^{20} \text{ eV/l}$, Bestimmung der Säure aus pH und durch potentiometrische Titration. Gefunden: $G_A(\text{HCl}) = 11,5$

b) 0,001 m Lösung.

$D_e L \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Dosis eV/l	Ausbeute Mol/l	$G_A(\text{HCl})$
$5,62 \cdot 10^{18}$	$1,69 \cdot 10^{20}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	5,7
11,3 "	4,53 "	3,9 "	5,2

c) 0,0005 m Lösung.

$D_e L 6,24 \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$. $G_S = \text{ca } 2,1$, aus Abbildung 23.

III) Diskussion.

In Abbildung 29 sind unsere Meßergebnisse der Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen bei verschiedener Dosisleistung dargestellt. Ebenso die von ANDREWS und PLATFORD angegebenen Werte. Ferner die Meßkurve für CCl_4 und die von TEPLY für CHCl_3 angegebene. Die Meßwerte von MINDER sind vor allem wegen seiner hohen Dosisleistung nicht vergleichbar.

Der Verlauf der verschiedenen Meßkurven ist in der doppelt-logarithmischen Darstellung weitgehend analog. Darauf wird im Abschnitt 12 eingegangen.

Die Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes der Chloralhydratlösungen - bei jeweils konstanter Dosisleistung - sei genauer untersucht.

1) Wird die Konzentrationsabhängigkeit durch eine Gleichung der Form $G = \alpha C^x$ ausgedrückt, so ist die Abhängigkeit des Exponenten x von der Konzentration aus der doppeltlogarithmischen Darstellung der Abbildung 28 einfach zu entnehmen:

Gebiet $10^{-4} - 10^{-3} \text{ m}$: x geht von ca 0,5 auf ca 0,2

" $10^{-3} - 10^{-1} \text{ m}$: x ist konstant, ca 0,20-0,25

" $10^{-1} - 1 \text{ m}$: x steigt über 0,5

Das Anfangsgebiet um 10^{-4} m läßt sich danach durch eine Gleichung der Form $G = \alpha C^{0,5}$ darstellen (vgl. Abbildung 28).

2) Das mittlere Konzentrationsgebiet von ca $10^{-2} - 10^{-1} \text{ m}$ ist durch eine Gleichung der Form $G = a + b C^{0,5}$ darstellbar. Dies zeigt auch Abbildung 30. Die Werte der Konstanten dieser Gleichung sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20)

Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von 0,01 - 0,1 m Chloralhydratlösungen, bei verschiedener Dosisleistung.

Dosisleistung:

2 $10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	:	G (HCl) = 42,0 + 240 $C^{0,50}$
5,6 " "	:	" = 34,7 + 143 $C^{0,50}$
10 " "	:	" = 30,1 + 109 $C^{0,50}$
20 " "	:	" = 25,1 + 78,7 $C^{0,50}$

3) Für das Konzentrationsgebiet von $0,1 - 1 \text{ m}$ ist noch ein lineares Glied notwendig, die Gleichung hat dann die Form: $G = a + b C^{0,5} + c C$. (Vgl. Abbildung 31). Die Werte der Konstanten dieser Gleichung sind in Tabelle 21 angegeben.

Tabelle 21)

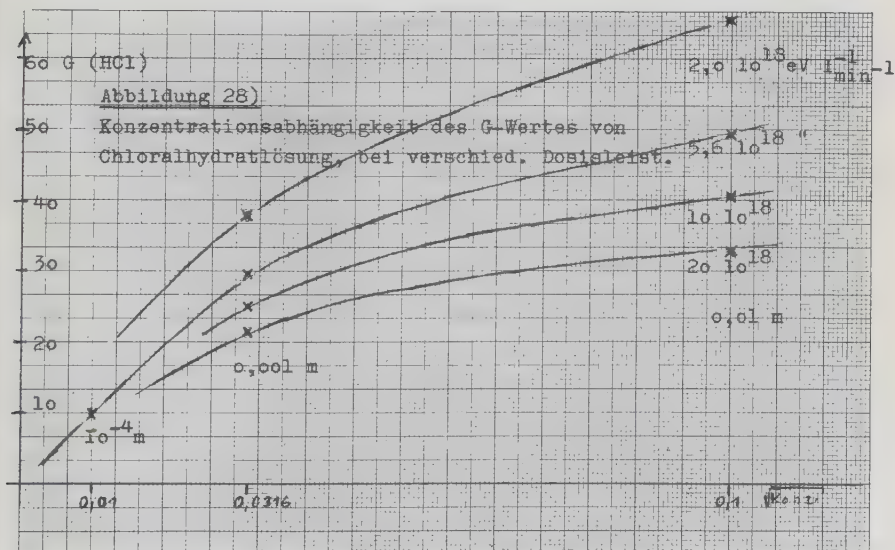
Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen, Gebiet $0,01 - 1 \text{ m}$, bei verschiedener Dosisleistung.

Dosisleistung:

$2 \cdot 10^{18} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$G (\text{HCl}) = 41,5 + 216 C^{0,50} + 62,5 C$
$5,6 \cdot 10^{18}$	$= 38,0 + 101 C^{0,50} + 101 C$
$10 \cdot 10^{18}$	$= 33,5 + 62,5 C^{0,50} + 114 C$
$20 \cdot 10^{18}$	$= 29,0 + 27,8 C^{0,50} + 123 C$

Die in Tabelle 21 angegebenen Gleichungen sind brauchbar bis zu Konzentrationen von $ca \ 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ herunter, dann werden die G-Werte kleiner als die konzentrationsunabhängige Konstante dieser Gleichungen.

Auf die Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen nach unseren Messungen wird im Abschnitt 14 Kinetik noch genauer eingegangen.



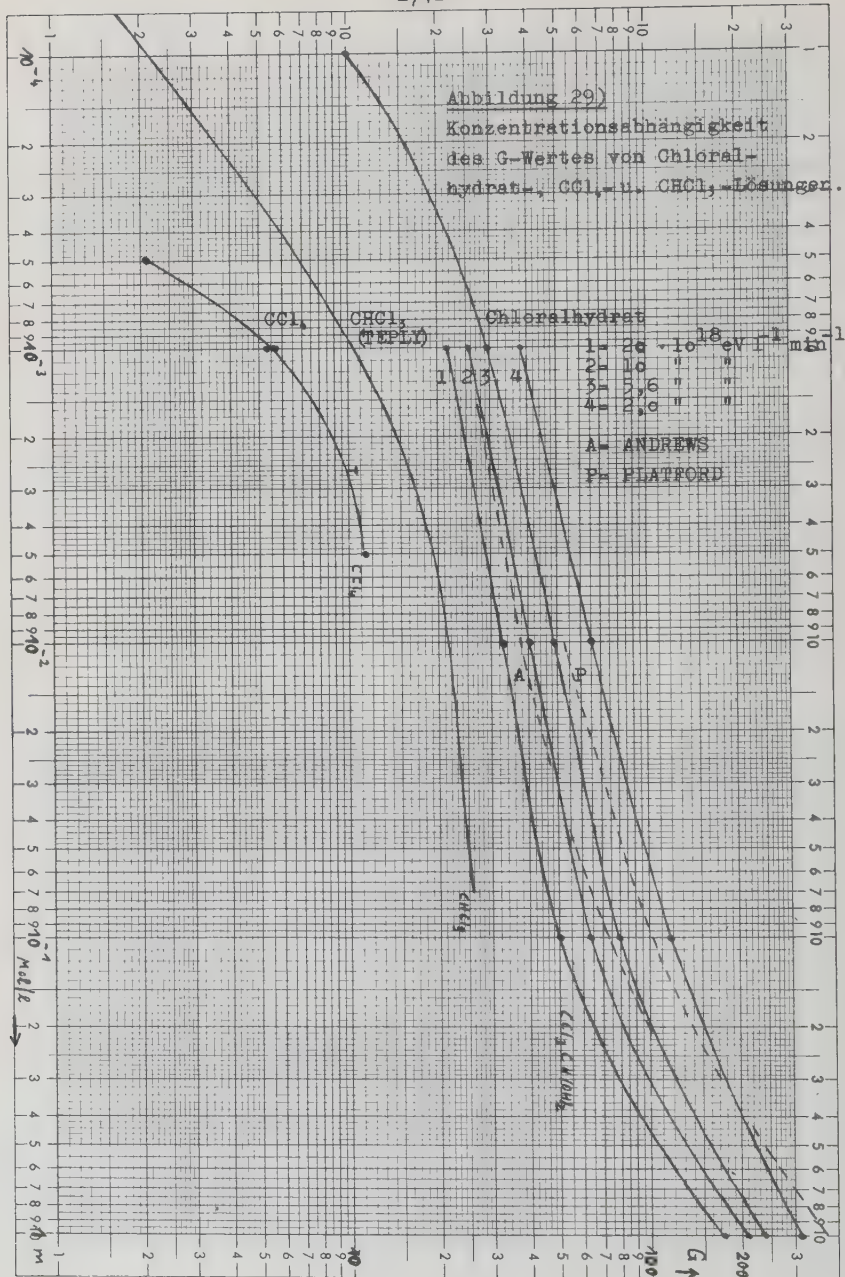


Abbildung 30)

Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen, bei verschiedener Dosisleistung.
Darstellung gegen Wurzel aus Konzentration.

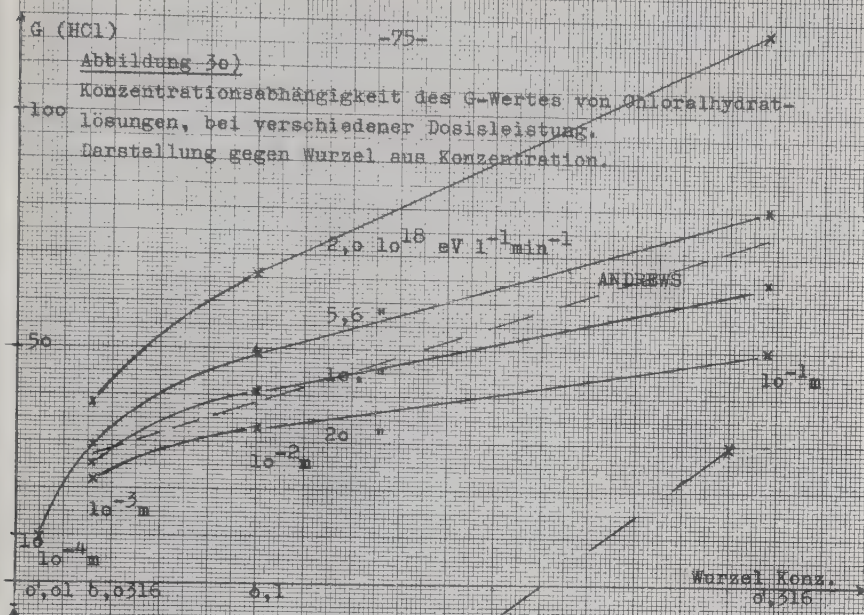
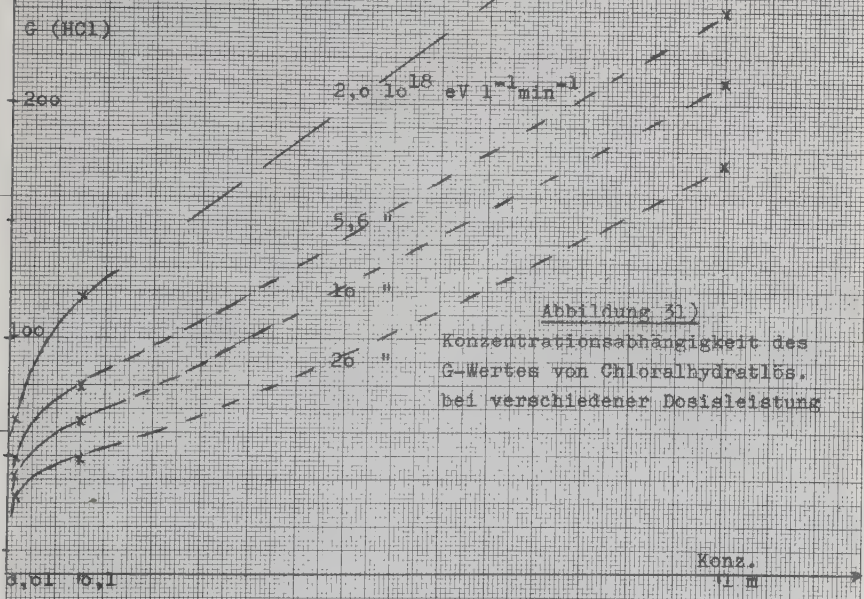


Abbildung 31)

Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlös. bei verschiedener Dosisleistung



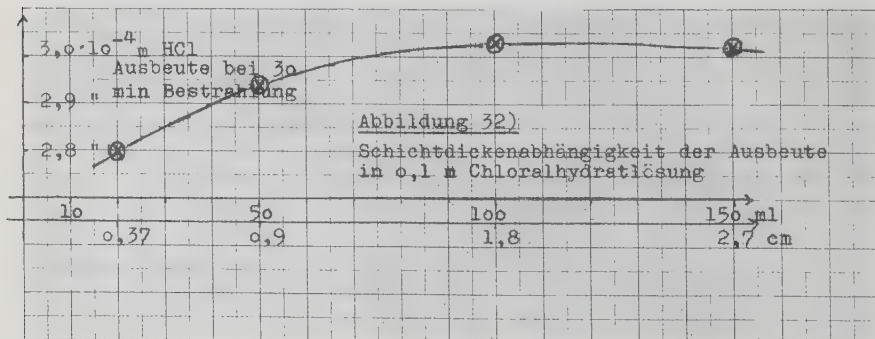
Abschnitt 10)

Schichtdickenabhängigkeit von G (HCl).

Die Abhängigkeit der Dosisleistung von der Schichtdicke ist bereits besprochen worden (s.S. 37). Danach ist für die 0,1 m Chloralhydratlösung zu folgern, daß die Änderung der differentiellen Dosisleistung in der Lösung bei unseren Bedingungen bis zu 10 % betragen kann. Dem entspräche eine Änderung des G-Wertes in der 0,1 m Lösung von bis zu 4%. (nach Abbildung 25).

Die folgende Meßreihe über die Schichtdickenabhängigkeit des G-Wertes der 0,1 m Chloralhydratlösung stellt eine Prüfung dieser Folgerung dar und müßte zeigen, ob eine durch andere Faktoren bedingte Abhängigkeit des G-Wertes von der Schichtdicke und damit auch vom Volum der Lösung vorliegt. Daraus wäre zu entnehmen, ob der wie beschrieben (s.S. 52) definierte G-Wert durch andere Einflüsse verfälscht wird.

Die Messung wurde wie die in Tabelle 12 angegebene Messung der Schichtdickenabhängigkeit der Integraldosisleistung in der Fricke-Lösung durchgeführt. 20 bis 150 ml der 0,1 m Chloralhydratlösung wurden in den runden Küvetten, ohne Deckel, in einer Anodenentfernung von 30 cm, bei 25 °C, mit der 124 kV Strahlung (20 mA) bestrahlt. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle 22 zusammengefaßt. In der Abbildung 32 ist die Abhängigkeit der bei 30 min Bestrahlung erhaltenen Ausbeute von der Schichtdicke, bzw. Volum, der Lösung dargestellt.



Die Berechnung der G-Werte aus der erhaltenen Ausbeute erfolgt unter Benützung der in Tabelle 12 angegebenen Werte der Integraldosisleistung für die benützte Schichtdicke. Dies ist hier besonders einfach möglich, weil der Energieabsorptionskoeffizient von Frickelösung und 0,1 m Chloralhydratlösung gleich groß ist (kein Umrechnungsfehler). Die so erhaltenen G-Werte können verglichen werden mit den G-Werten, die mit der Gleichung $G = 24 + 131 \text{ DL}^{-0,50}$ (aus Tabelle 19) für die jeweilige Integraldosisleistung berechnet werden.

Tabelle 22)

Schichtdickenabhängigkeit des G-Wertes in 0,1 m Chloralhydratlösung, 124 kV und 25 °C.

ml Lösung	=cm	Dosisleist. eV l ⁻¹ min ⁻¹	Dosis eV/l	Ausbeute Mol/l	G (HCl) gefund.	G (HCl) berechnet
20	0,37	9,12 10^{18}	2,74 10^{20}	2,80 10^{-4}	61,6	67,4
50	0,90	8,92 "	2,68 "	2,94 "	67,2	67,8
100	1,80	9,40 "	2,82 "	3,03 "	64,7	66,7
150	2,70	9,10 "	2,73 "	3,02 "	66,6	67,4

Bem. G (HCl) berechnet: mit Gleichung $G = 24 + 131 \text{ DL}^{-0,50}$.
(aus Tabelle 19).

Abbildung 32 zeigt, daß die Ausbeute bei gleicher Bestrahlungsdosis bei Zunahme der Schichtdicke von 0,4 auf 3 cm um ca 8 % zunimmt. Der G-Wert dagegen, bei dessen Berechnung die kleineren Änderungen der Dosisleistung berücksichtigt sind, ist bei Schichtdicken von 1 - 3 cm ziemlich konstant, für die kleine Schichtdicke jedoch um ca 7 % kleiner. Der etwas kleinere G-Wert bei nur 20 ml Volum (und 0,4 cm Schichtdicke) könnte einen Einfluß der Glasoberfläche vermuten lassen. Die mit der Gleichung der Tabelle 19 berechneten G-Werte stimmen mit den gefundenen gut überein, wiederum mit Ausnahme des Wertes für die kleine Schichtdicke.

Unsere G-Wertbestimmungen in dieser Arbeit haben wir alle bei 1-2 cm Schichtdicke und 50-100 ml Volum vorgenommen; die Meßreihe der Tabelle 22 zeigt, daß für unsere Bedingungen die so erhaltenen G-Werte optimal sind.

Abschnitt 11)

Einfluß von Zusätzen.

Die zu erwartende Erniedrigung der HCl-Ausbeute durch Zusatz von Inhibitoren wurde von TAPLIN⁽⁸⁾ für CHCl₃-Lösungen berichtet. Wir beobachteten sie auch in Chloralhydrat- und Dichloräthanlösungen bei Zusatz von Hydrochinon etc.

Mit Fentons-Reagens (Fe²⁺/H₂O₂ -Lösungen), das auf chemischem Wege OH-Radikale bildet, entsteht in Lösungen von Chlorverbindungen HCl, wie TEPLY in CHCl₃-Lösungen fand. Dies haben wir auch in Chloralhydrat- und Dichloräthanlösungen beobachtet. Dagegen wird CCl₄ nicht angegriffen (TEPLY). Die gebildeten OH-Radikale können danach mit einer Chlorverbindung nur unter H-Abspaltung reagieren und die gefundene HCl-Bildung ist durch weitere Reaktionen des dabei gebildeten C-Radikals zu erklären.

Die bei Bestrahlung von CCl₄-Lösungen zu beobachtende HCl-Bildung muß entsprechend durch die H- oder HO₂-Radikale verursacht sein. Wegen der Reaktion $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ sollte auch mit Fentons-Reagens eine kleine HCl-Bildung eintreten, dies ist aber nicht der Fall.

Wir haben eine gesättigte Lösung von CCl₄ in 0,8 n H₂SO₄ mit 0,001 m FeSO₄ bestrahlt (mit Dosen bis zu $3 \cdot 10^{20}$ eV/l) und dabei keine HCl-Bildung gefunden, ferner ist die gebildete Menge Fe³⁺ dieselbe wie ohne CCl₄-Zusatz. Daraus ist zu folgern, daß die bei Bestrahlung gebildeten H- oder HO₂-Radikale, die bei Abwesenheit von Fe²⁺ mit CCl₄ unter HCl-Bildung reagieren, praktisch vollständig von den gelösten Fe²⁺-Ionen abgefangen werden.

Die bei Bestrahlung gebildeten OH-Radikale können mit CCl₄ nicht reagieren, wird aber zB CHCl₃ an Stelle von CCl₄ in einer FeSO₄-Lösung gelöst, so findet jetzt bei Bestrahlung HCl-Bildung statt. Es folgt, daß diese auf dem Weg C-Radikal $\longrightarrow$ Peroxid erfolgen muß.

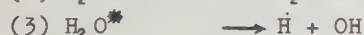
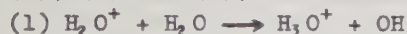
Abschnitt 12)

Radikaltheorie der Wasserradiolyse.

Dieser Abschnitt dient vor allem als Grundlage der im Abschnitt 13 ausgeführten Vorstellungen über den Chemismus der HCl-Bildung und der kinetischen Behandlung unserer Meßergebnisse im Abschnitt 14.

1) Entstehung und Anfangsverteilung der gebildeten Radikale.

Die im bestrahlten Wasser gebildeten Photo- und Compton-elektronen erzeugen längs ihrer Bahn Sekundärelektronen geringerer Energie, die letztlich eine Anzahl benachbarter Wassermoleküle ionisieren oder anregen. So entstehen längs der Elektronenbahnen kleine Anhäufungen kurzlebiger ionischer oder angeregter Teilchen. Aus diesen werden innerhalb von nur 10^{-12} sec, durch die schnellen Reaktionen (1), (2), (3) und (4), die Radikale H und OH gebildet (DAINTON⁽³²⁾).

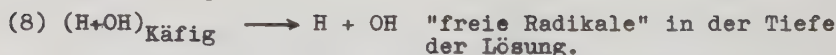


Jeweils einige H- und OH-Radikale sind so eng benachbart entstanden und in einem Flüssigkeitskäfig eingeschlossen. Ihre Anfangsverteilung ist dabei nur von der Energieverteilung der Sekundärelektronen abhängig. Ein Eingriff gelöster Stoffe in diese Phase der Radiolyse ist nach allgemeiner Ansicht nicht anzunehmen. Ausnahme: Hochkonzentrierte Lösungen, in denen die "direkte Wirkung" der Sekundärelektronen auf den gelösten Stoff nicht mehr vernachlässigbar ist. Dazu ist zu bemerken, daß der Prozentsatz direkter Wirkung auf einen gelösten Stoff proportional dem Anteil an der Elektronendichte mal dem relativen Massebremsvermögen für die Sekundärelektronen ist, und nicht etwa proportional dem Produkt aus Konzentration und Energieabsorptionskoeffizient, weil ja der überwiegende Anteil an Ionisation und Anregung durch die Sekundärelektronen und nicht durch die Quanten selbst erfolgt. (Eine Berechnung des Anteils direkter Strahlenwirkung auf Chloralhydratlösungen über den Comptoneffekt bei ANDREWS ist daher in der Grundannahme falsch.)

Einige Autoren schreiben dem "Polaron" ($= e_{\text{aqu}}^-$) eine etwas größere Lebensdauer zu und nehmen daher auch Reaktionen des Polarons mit gelösten Stoffen an. Dies ist umstritten und sei hier nicht berücksichtigt (s.b. DAINTON⁽³²⁾).

II) Die sogen. "Vorwärtsreaktion".

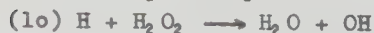
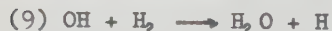
Die im Flüssigkeitskäfig eingeschlossenen Radikale H und OH reagieren nun miteinander -nach (5), (6) oder (7)-, oder aber sie diffundieren aus dem Flüssigkeitskäfig in die Tiefe der Lösung -nach (8)- und liegen dann dort als sogen. "freie Radikale" vor. Diese Phase der Radiolyse dauert nur ca 10^{-7} sec (nach DAINTON), die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale ist also von der Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeit. Ein Eingriff in die Reaktionen im Flüssigkeitskäfig kann nur durch sehr schnelle Reaktionen erfolgen und ist daher erst bei höheren Substratkonzentrationen zu erwarten.



Die Reaktionen (5), (6) und (8) ergeben in ihrer Gesamtheit die sogen. Vorwärtsreaktion, die zur Bildung der molekularen Produkte H_2 und $H_2 O_2$ und der freien Radikale H und OH führt.

III) Die sogen. "Rückreaktion".

Bei Abwesenheit gelöster Stoffe findet innerhalb von 10^{-3} sec (nach DAINTON) Reaktionen der in die Tiefe der Lösung diffundierten freien Radikale mit den molekularen Produkten oder untereinander statt. Dabei bildet sich eine aus den Reaktionen (9) und (10) bestehende Kettenreaktion aus, die zum weitgehenden Abbau der molekularen Produkte führt.

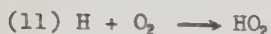


Der Kettenabbruch erfolgt durch bimolekulare Rekombinationen.

IV) Einfluß von gelöstem O_2 .

In luftgesättigtem Wasser ist die O_2 -Konzentration ca $3 \cdot 10^{-4} m$.

Es findet dann die schnelle Reaktion (11) statt. Die gebildeten HO_2 -Radikale tragen -nach (12)- zur H_2O_2 -Bildung bei; da auch die Rückreaktion weitgehend gestört wird, ist eine Erhöhung der Ausbeute der molekularen Produkte zu beobachten.



Da die Reaktion (11) sehr schnell ist, wird sie oft als vorgelagerte Reaktion angesehen und zur Vorwärtsreaktion gezählt, die dann statt H- jetzt HO_2 -Radikale liefert. Bei höheren Substratkonzentrationen ist dies möglicherweise nicht immer statthaft.

V) Die Produktreaktion.

Die gebildeten reaktiven Radikale H, OH und HO_2 reagieren leicht mit gelösten Stoffen zu verschiedenen Produkten, oft nach einer einfachen Radikal-Substratreaktion wie (13):



S = Substrat

P = gebildetes Produkt.

Liegen mehrere gelöste Stoffe S_i vor, so ist die Ausbeute der gebildeten Produkte proportional $k_{\text{RS}_i}(\text{S}_i)$. In Abhängigkeit von der Größenordnung des Produktes $k_{\text{RS}}(\text{S})$, oder anschaulicher der Halbwertszeit der Radikal-Substratreaktionen lassen sich einige Abgrenzungen treffen, die für den allgemeinen Mechanismus solcher Reaktionen wichtig sind:

a) Halbwertszeit der Produktreaktion ca 10^{-7} - 10^{-3} sec.

Die Produktreaktion steht zunächst in Konkurrenz mit der Rückreaktion (vgl. III), d.h. der bimolekularen Rekombination der freien Radikale oder einer Reaktion der freien Radikale mit einer Verunreinigung, sofern das Schicksal der molekularen Produkte, die dabei ganz oder teilweise abgebaut werden, nicht interessiert. Es folgt, daß mit zunehmender Substratkonzentration die Produktreaktion begünstigt wird, bis schließlich alle gebildeten freien Radikale zur Produktreaktion benützt werden. Das ist das sogen. "konzentrationsunabhängige Gebiet", das auch unabhängig von der Dosisleistung ist (erst bei sehr hoher Dosisleistung wird die Radikalkonzentration so groß, daß wieder bimolekulare Rekombinationen auftreten, z.B. $10^{25} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

b) Halbwertszeit der Produktreaktion ca 10^{-7} sec.

Ist die Substratkonzentration so groß, daß die Produktreaktion eine mit der Vorwärtreaktion vergleichbare Halbwertszeit hat, so ist ein Eingriff in die Vorwärtsreaktion möglich (vgl. II). Die im Flüssigkeitskäfig befindlichen, soeben entstandenen, Radikale werden dann bereits zum Teil mit dem Substrat reagieren, bevor sie miteinander zu molekularen Produkten kombiniert haben, dies führt zu einer Erhöhung der Ausbeute. Unter Umständen ist die Substratkonzentration dann so groß, daß auch eine direkte Einwirkung der Sekundärelektronen in Betracht gezogen werden muß (vgl. I).

Die nach diesen Ausführungen zu erwartende typische Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes einer strahlenchemischen Reaktion von der Substratkonzentration ist, -wie bereits PRICKE⁽³³⁾ empirisch gefunden hat- gekennzeichnet durch:

- 1) ein Gebiet kleiner Konzentrationen (oft 10^{-6} - 10^{-4} m),
wo ein starkes Zunehmen des G-Wertes mit der Substratkonzentration vorliegt,
 - 2) ein Gebiet mittlerer Konzentrationen (oft 10^{-4} - 10^{-2} m),
wo der G-Wert weitgehend konstant ist,
 - 3) ein Gebiet höherer Konzentrationen (zB. 0,1 - 1 m),
wo ein erneutes Ansteigen des G-Wertes zu beobachten ist.
- Das erneute Ansteigen des G-Wertes im dritten Gebiet ist in einigen Fällen sehr stark und dann nur durch eine jetzt aufkommende Kettenreaktion zu deuten.

Eine Abhängigkeit von der Dosisleistung deutet auf das Vorliegen bimolekularer Rekombinationen. Im konzentrationsunabhängigen Gebiet sollten Radikalrekombinationen nicht vorliegen.

Weiterhin folgt noch, daß eine Temperaturabhängigkeit der Produktreaktion, ähnlich wie in der Photochemie, nur bei Einfluß nachgelagerter chemischer Reaktionen zu erwarten ist. Bei Reaktionen, wo eine Beteiligung angeregter H_2O -Moleküle vorliegt -die hier nicht berücksichtigt ist!- ist dagegen auch ein Temperatureffekt zu erwarten (Aktivierungsenergie).

Abschnitt 13)

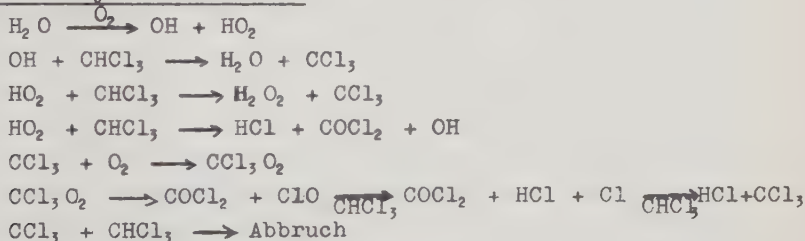
Chemismus der HCl-Bildung.

Die Diskussion bezieht sich auf luftgesättigte Lösungen. Nach den heutigen Kenntnissen sind folgende Startreaktionen als Teilreaktionen der Produktreaktion in Betracht zu ziehen:

- (1) $\dots\text{C-Cl} + \text{H} \longrightarrow \text{HCl} + \text{C-Radikal}$
- (2) $\dots\text{C-Cl} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HCl} + ? \text{ (Peroxid)}$
- (3) $\dots\text{C-Cl} + \text{OH: keine Reaktion}$
- (4) $\dots\text{C-H} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C-Radikal}$
- (5) $\dots\text{C-H} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C-Radikal}$
- (6) $\text{C-Radikal} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Peroxid}$
- (7) $\text{Peroxid} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{Folgeprodukte}$

Von den in Tabelle 1 angeführten Arbeiten gehen nur die Arbeit von ARMSTRONG und die von TEPLY auf den Chemismus der HCl-Bildung ein; ARMSTRONG gibt einige Teilreaktionen bei der Radiolyse von Chloressigsäurelösungen an und TEPLY gibt folgenden -schematisch wiedergegebenen- Mechanismus der Radiolyse von CHCl_3 -Lösungen an:

CHCl_3 -Radiolyse nach TEPLY:



Die Bildungsweise der C-Radikale und Peroxide erlaubt einige Folgerungen (bereits in der Diplomarbeit SCHWIBACH besprochen): Sind in einer Verbindung C-Atome mit mehreren Cl-Atomen vorhanden, so müssen die nach (1), (4) und (5) entstandenen C-Radikale Peroxide geben, die die Gruppierung $\text{..C}^{\text{Cl}}_{\text{O}_2}$ enthalten. Nach jeder chemischen Erfahrung sind die C-Cl-Bindungen, wenn am gleichen C-Atom eine C-O-Bindung befindlich ist, sehr leicht der Hydrolyse zugänglich; in wässrigen Lösungen müssen daher diese Cl-Atome letztlich auch Chloridionen geben.

Wenn nun die Bildung von HCl nur nach dem Schema der Reaktionen (1)-(7) erfolgt, so läßt sich, bei bekannten G-Werten der Radikalbildung, je nach Struktur der Chlorverbindung ein G-Wert der HCl-Bildung errechnen. Eine Bedingung ist dabei, daß man sich auf das "konzentrationsunabhängige Gebiet" bezieht, weil nur dann alle gebildeten Radikale zur Produktreaktion benützt werden.

In diesem Fall ist:

$$G(HCl) = G(HO_2) \text{ mal Zahl der C-Cl-Bindungen am C-Atom des Radikalangriffs} + (\text{wenn C-H-Bindung vorhanden}) \\ G(OH) \text{ mal Zahl der C-Cl-Bindungen am C-Atom des Radikalangriffs.}$$

Mit $G(HO_2) = \text{ca } 3,5$ und $G(OH) = \text{ca } 3$ (nach DAINTON) errechnet sich:

Verbindung:	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2CHCl_2	CH_2ClCH_2Cl
G(HCl) ber.	14	20	13	6,5

Der für $CHCl_3$ berechnete Wert kann auch für Chloralhydrat gelten, wenn der OH-Angriff über eine C-C-Spaltung zu CCl_4 oder CCl_3O_2 führt, aus dem letztlich auch HCl gebildet wird.

Die Schwierigkeit eines Vergleichs liegt nun an der Bedingung, daß die experimentell bestimmten G-Werte aus dem konzentrationsunabhängigen Gebiet entnommen werden müssen. Aus der Abbildung 29 entnehmen wir, daß dieses Gebiet entweder nicht vorliegt oder wegen der geringen Löslichkeit der Chlorverbindung nicht gemessen wurde. Immerhin liegt ein Gebiet geringer Konzentrationsabhängigkeit bei $\text{ca } 10^{-3}$ - 10^{-2} m, wo das konzentrationsunabhängige Gebiet zu erwarten wäre, vor. Die dafür zu entnehmenden G-Werte sind (die für Dichloräthan stammen aus der Diplomarbeit SCHWIBACH):

Verbindung:	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2CHCl_2	CH_2ClCH_2Cl
G(HCl) exper.	ca 10	10-20	10-14	ca 6

Der Wert für Chloralhydrat ist 20-50 (je nach Dosisleistung).

Dieser Vergleich zeigt, obwohl er nicht sehr genau ist, daß die gemachten Voraussetzungen im wesentlichen richtig sein werden, jedoch scheint eine Komplikation vorzuliegen, die bestimmte Abweichungen bewirkt.

Aus unseren Versuchsergebnissen können wir schließen, daß die bei hohen Konzentrationen in Chloralhydratlösungen sicher vorliegende Kettenreaktion bereits bei Konzentrationen merkbar wird, die für einen vollständigen Radikalabfang noch zu klein sind. Daher wird ein konzentrationsunabhängiges Gebiet nicht beobachtet, sondern nur ein mittleres Gebiet geringerer Konzentrationsabhängigkeit, das abhängig von der Dosisleistung ist, weil der Beitrag der Kettenreaktion von der Dosisleistung abhängt (siehe Abschnitt Kinetik).

Die Kettenreaktion in den Chloralhydratlösungen wird nach jeder Erwartung durch die gebildeten Peroxide verursacht werden. Es kommen dabei 2 Möglichkeiten in Betracht:

1) Bildung eines Hydroperoxids (Autoxidationskette).



2) Peroxidzerfall (unter Bildung neuer Startradikale).



Eine Formulierung der einzelnen Teilreaktionen ist möglich, trägt aber zu sehr hypothetischen Charakter.

Der Chemismus der HCl-Bildung in Chloralhydratlösungen ist danach im wesentlichen aus folgenden Teilreaktionen aufgebaut:

- 1) Direkt zur HCl-Bildung führende Radikal-Substratreaktionen (Reaktion (1) und (2)); dazu käme evtl. eine Reaktion der angeregten Wassermoleküle mit Chloralhydrat.
- 2) Nachgelagerte Reaktionen, die zu einer Erhöhung der HCl-Ausbeute führen, ohne daß dabei eine Kettenreaktion ausgebildet wird. (Reaktion (7) und (9)).
- 3) Eine nachgelagerte Kettenreaktion gebildeter reaktiver Zwischenprodukte, die ebenfalls zur HCl-Bildung führt. Die reaktiven Zwischenprodukte sind dabei die nach (6), evtl. auch (2), gebildeten Peroxide, die entweder die bekannte Autoxidationskette eingehen oder ein reaktives Radikal abspalten (wie zB. bei TEPLY), das dann erneut ein C-Radikal aus dem Chloralhydrat bildet.
- 4) Konkurrenzreaktionen:
Reaktionen der freien Radikale mit Verunreinigungen und bimolekulare Rekombinationen der freien Radikale.
- 5) Abbruchreaktionen:
Kettenabbruchreaktionen erster Ordnung (mit einer Verunreinigung) der Kettenträger. Bimolekulare Rekombinationen der Kettenträger. Evtl. auch Reaktion der freien Radikale mit dem Kettenträger.

Abschnitt 14)

Kinetik der HCl-Bildung.

I) Definitionen und Abkürzungen.

DL = Dosisleistung $\text{eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

D = Dosis eV/l

R_0 = Konzentration der freien Radikale der Wasserzersetzung

S = Substratkonzentration

P = Produkt (HCl)

X = Konzentration einer Verunreinigung X

v = Reaktionsgeschwindigkeit

n = Reaktionsordnung

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

G_0 = G-Wert der Bildung der freien Radikale

G_P = G-Wert der Produktbildung

Z = Konzentration eines Zwischenproduktes Z, das als Ketten-träger auftritt (zB. Peroxidradikal)

Indices der einzelnen Teilreaktionen:

v_0 = Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale R_0

v_1 = Nebenreaktion erster Ordnung von R_0 mit X

v_2 = bimolekulare Rekombination von R_0

v_3 = Radikal-Substratreaktion zum Produkt P

v_4 = Kettenreaktion der freien Radikale R_0

v_5 = Radikal-Substratreaktion zum Produkt P + Kettenträger Z

v_6 = Kettenreaktion von Z mit S unter Bildung von P

$v_{1,1}$ = Abbruchreaktion erster Ordnung von Z mit X

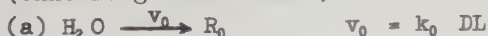
$v_{2,2}$ = bimolekulare Rekombination von Z

Bemerkungen:

Die Dosisleistung ist als Konstante anzusehen. Wegen der kleinen Umsätze ist auch die Substratkonzentration als Konstante anzusehen.

II) Die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale.

(Ohne Folgereaktionen!)



$$(1) \frac{dR_0}{dt} = k_0 DL$$

$$(2) \frac{dR_0}{dt} \frac{1}{DL} = \frac{dR_0}{dD} = \underline{k_0 = G_0}$$

$$(3) \frac{dR_0}{dt} = G_0 DL = \text{konst.}$$

Die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale (in der sogen. Vorwärtsreaktion, s.S. 80) ist bei konstanter Dosisleistung auch konstant und gleich dem G-Wert der Bildung der freien Radikale G_0 mal der Dosisleistung.

Nach Angaben der Literatur (z.B. DAINTON) ist $G_0 = \text{ca } 6$ (Radikale/100 eV absorbiertener Energie) oder umgerechnet in Mol Radikale pro eV: $G_0 = 10^{-25} \text{ Mol/eV}$.

Beispiel aus unseren Versuchsbedingungen:

$$DL = 10^{18-10^{19}} \text{ eV l}^{-1} \text{ min}^{-1}, \text{ Bestrahlungszeit } 10-100 \text{ min,} \\ \text{Dosis} = 10^{19-10^{21}} \text{ eV/l.}$$

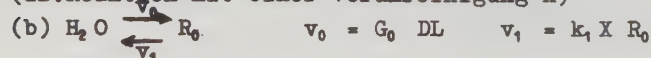
Die dabei gebildete Menge freier Radikale (rein hypothetische Berechnung ohne Weiterreaktion der freien Radikale) ist, nach Gleichung (3), $\text{ca } 10^{-6} - 10^{-4} \text{ Mol/l}$. Bei $G_p = G_0$ wäre das die zu erwartende Menge Produkt.

III) Rückreaktionen der freien Radikale.

Die freien Radikale der Wasserzersetzung sind sehr reaktiv und verschwinden innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde wieder (sogen. Rückreaktion, s.S. 80).

1) Rückreaktion erster Ordnung.

(z.B. Reaktion mit einer Verunreinigung X)



$$(4) \frac{dR_0}{dt} = G_0 DL - k_1 X R_0$$

Integriert:

$$(5) R_0 = \frac{G_0 DL}{k_1 X} (1 - e^{-k_1 X t})$$

Bei $k_1 X t \rightarrow 10$ folgt: $e^{-k_1 X t} \rightarrow 0$, dann geht Gleichung (5) in Gleichung (6) über:

$$(6) R_0 = \frac{G_0 DL}{k_1 X}$$

2) Rückreaktion zweiter Ordnung.

(bimolekulare Rekombination).



$$(7) \frac{d\text{R}_0}{dt} = G_0 \text{DL} - k_2 \text{R}_0^2$$

Integriert:

$$(8) \text{R}_0 = \sqrt{\frac{G_0 \text{DL}}{k_2}} \left[\frac{e^{\sqrt{G_0 \text{DL} k_2} t} - 1}{e^{\sqrt{G_0 \text{DL} k_2} t} + 1} \right]$$

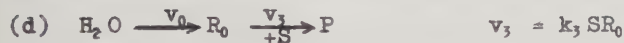
Bei $\sqrt{G_0 \text{DL} k_2} t \rightarrow \infty$ folgt (9):

$$(9) \text{R}_0 = \sqrt{\frac{G_0 \text{DL}}{k_2}}$$

Wie ausgeführt sind diese Rückreaktionen sehr schnell, daher gehen die integrierten Gleichungen, die eine Induktionsperiode anzeigen, schnell in einfachere über, die keine Induktionsperiode enthalten. Diese einfachen Gleichungen werden auch gleich durch Anwendung des Stationaritätsprinzips erhalten, was aus gleichen Gründen gerechtfertigt ist.

IV) Produktreaktion als einfache Folgereaktion.

(Ohne Rückreaktionen, Gleichungen von MINDER und TEPLY).



$$(10) \frac{d\text{R}_0}{dt} = G_0 \text{DL} - k_3 \text{SR}_0$$

$$(11) \frac{d\text{P}}{dt} = k_3 \text{SR}_0$$

Integriert:

$$(12) \text{R}_0 = \frac{G_0 \text{DL}}{k_3 S} (1 - e^{-k_3 S t})$$

$$(13) \text{P} = G_0 \text{DL} t + \frac{G_0 \text{DL}}{k_3 S} (e^{-k_3 S t} - 1)$$

Gleichung (12) und (13) haben MINDER⁽⁴⁾ und TEPLY angegeben und zur Erklärung der von ihnen beobachteten Induktionsperioden benutzt. Das exponentielle Glied in Gleichung (12), das die Induktionsperiode bestimmt, wird vernachlässigbar bei $k_3 S t \rightarrow \infty$. Gleichung (12) geht dann in Gleichung (14) über, die auch gleich durch Anwendung des Stationaritätsprinzips erhalten wird:

$$(14) \text{R}_0 = \frac{G_0 \text{DL}}{k_3 S}$$

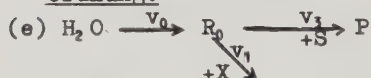
Da dieser Ansatz aber Rückreaktionen der freien Radikale

nicht enthält, fordert er, daß die Produktreaktion noch schneller als die Rückreaktion ist. Dann ist aber die Induktionsperiode so klein, daß sie zur Erklärung der experimentell beobachteten nicht herangezogen werden kann.

V) Kinetik der Produktreaktion als konkurrierende Radikal-Substratreaktion.

Die Produktreaktion wird als Radikal-Substratreaktion an-
geschrieben, in Konkurrenz dazu werden Nebenreaktionen
erster Ordnung und bimolekulare Radikalrekombinationen an-
gesetzt und das Stationaritätsprinzip wird angewandt. Die
Integration erfolgt für kleine Umsätze, wo die Substrat-
konzentration und die etwaiger Verunreinigungen als konstant
angesehen werden kann.

1) Produktreaktion in Konkurrenz mit Nebenreaktion erster Ordnung.



$$(15) \frac{d\text{R}_0}{dt} = \text{G}_0 \text{DL} - k_1 \text{X} \text{R}_0 - k_3 \text{S} \text{R}_0$$

$$(16) \frac{d\text{P}}{dt} = k_3 \text{S} \text{R}_0$$

$$(17) \text{R}_0 = \frac{\text{G}_0 \text{DL}}{k_1 \text{X} + k_3 \text{S}}$$

$$(18) \text{P} = \text{G}_0 \text{DLt} \frac{k_3 \text{S}}{k_1 \text{X} + k_3 \text{S}}$$

$$(19) \text{G}_\text{P} = \text{G}_0 \frac{k_3 \text{S}}{k_1 \text{X} + k_3 \text{S}}$$

Gleichung (17) gibt die stationäre Radikalkonzentration an,
Gleichung (19) den G-Wert der Produktbildung. Der G-Produkt
ist gleich dem G_0 (der Radikalbildung) mal einem Faktor, der
kleiner als 1 ist und der mit zunehmender Substratkonzentration
gegen 1 geht (weil $k_1 \text{X}$ dann vernachlässigbar wird); dann wer-
den alle gebildeten Radikale zur Produktbildung herangezogen
und $\text{G}_\text{P} = \text{G}_0$, eine weitere Erhöhung der Konzentration des Sub-
strats kann zu keiner weiteren Erhöhung des G-Wertes führen
(sogen. konzentrationsunabhängiges Gebiet der Radikaltheorie,
s.S.82); wie ersichtlich ist G_P dann auch unabhängig von der
Dosisleistung.

2) Produktreaktion in Konkurrenz mit bimolekularer Rekombination.



$$(20) \frac{d\text{R}_0}{dt} = \text{G}_0 \text{DL} - k_1 \text{SR}_0 - k_2 \text{R}_0^2$$

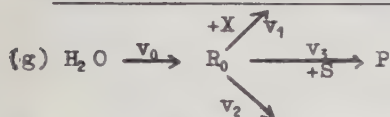
$$(21) \text{R}_0 = \frac{-k_1 \text{S}}{2k_2} + \sqrt{\left(\frac{k_1 \text{S}}{2k_2}\right)^2 + \frac{\text{G}_0 \text{DL}}{k_2}}$$

$$(22) \text{G}_\text{P} = \frac{(k_1 \text{S})^2}{2k_2} \frac{1}{\text{DL}} \left(\sqrt{1 + \frac{4k_2}{(k_1 \text{S})^2} \text{G}_0 \text{DL}} - 1 \right)$$

Bei überwiegender bimolekularer Rekombination geht (22) über in (23) - (dazu s. Absatz VII).

$$(23) \text{G}_\text{P} = k_1 \text{S} \sqrt{\frac{\text{G}_0}{k_2}} \frac{1}{\sqrt{\text{DL}}}$$

3) Allgemeiner Fall: Produktbildung in Konkurrenz mit einer Nebenreaktion erster Ordnung und bimolekularer Rekombination.



Die stationäre Radikalkonzentration ist:

$$(24) \text{R}_0 = \frac{-(k_1 \text{X} + k_2 \text{S})}{2k_2} + \sqrt{\left(\frac{k_1 \text{X} + k_2 \text{S}}{2k_2}\right)^2 + \frac{\text{G}_0 \text{DL}}{k_2}}$$

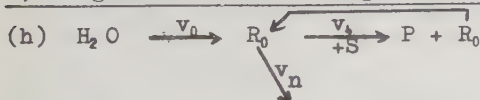
Der G-Produkt ist:

$$(25) \text{G}_\text{P} = \frac{k_1 \text{S}(k_1 \text{X} + k_2 \text{S})}{2k_2} \frac{1}{\text{DL}} \left(\sqrt{1 + \frac{4k_2}{(k_1 \text{X} + k_2 \text{S})^2} \text{G}_0 \text{DL}} - 1 \right)$$

Aus Gleichung (25) lassen sich die Gleichungen (19), (22) und (23) ableiten (s. Absatz VII).

VI) Kinetik der Produktreaktion als Kettenreaktion.

1) Allgemeine Formulierung mit Abbruch n-ter Ordnung.



$$(26) \frac{d\text{R}_0}{dt} = \text{G}_0 \text{DL} - k_1 \text{SR}_0 + k_1 \text{SR}_0 - k_n \text{R}_0^n$$

$$(27) \frac{d\text{P}}{dt} = k_1 \text{SR}_0$$

$$(28) \text{R}_0 = \sqrt[n]{\frac{\text{G}_0 \text{DL}}{k_n}}$$

$$(29) \text{P} = k_1 \text{St} \sqrt[n]{\frac{\text{G}_0 \text{DL}}{k_n}}$$

$$(30) \quad G_P = k_s S \frac{1}{DL} \sqrt[n]{\frac{G_0 DL}{k_n}} = k_s \sqrt[n]{\frac{G_0}{k_n}} DL^{\left(\frac{1-n}{n}\right)}$$

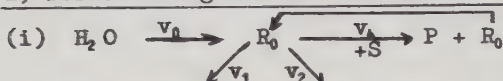
Je nachdem Abbruch erster oder zweiter Ordnung überwiegt erhält man aus Gleichung (30) die Gleichung (31) oder (32).

$$(31) \quad G_P = G_0 \frac{k_s S}{k_1 X} \quad (\text{Abbruch erster Ordnung})$$

$$(32) \quad G_P = k_s S \sqrt{\frac{G_0}{k_2}} \frac{1}{\sqrt{DL}} \quad (\text{Abbruch zweiter Ordnung})$$

Eine Gleichung (32) entsprechende Gleichung für dP/dt hat PLATFORD für die Radiolyse der 1 m Chloralhydratlösung angegeben.

2) Formulierung mit Abbruch erster und zweiter Ordnung.



$$(33) \quad \frac{dR_0}{dt} = G_0 DL - k_1 SR_0 + k_2 SR_0 - k_1 XR_0 - k_2 R_0^2$$

Die stationäre Radikalkonzentration ist:

$$(34) \quad R_0 = \frac{-k_1 X}{2 k_2} + \sqrt{\left(\frac{k_1 X}{2 k_2}\right)^2 + \frac{G_0 DL}{k_2}}$$

Der G-Produkt ist:

$$(35) \quad G_P = \frac{k_s S}{2 k_2} \frac{k_1 X}{DL} \left(\sqrt{1 + \frac{4 k_2}{(k_1 X)^2} G_0 DL} - 1 \right)$$

Gleichung (35) enthält ebenfalls die Gleichungen (31) und (32) als Grenzfall.

VII) Diskussion von Gleichung (25) und (35):

Gleichung (25) und (35) haben die Form:

$$G = \frac{a}{DL} (\sqrt{1 + b DL} - 1)$$

wobei:	a =	b =
bei Gl. (25)	$\frac{k_1 S (k_1 X + k_2 S)}{2 k_2}$	$\frac{4 k_2}{(k_1 X + k_2 S)^2} G_0$
bei Gl. (35)	$\frac{k_1 S k_1 X}{2 k_2}$	$\frac{4 k_2}{(k_1 X)^2} G_0$

Der Ausdruck $(\sqrt{1+x}-1)$ ist für 2 Grenzfälle vereinfachbar:

$$x \gg 1 \quad \text{gibt:} \quad (\sqrt{1+x}-1) = \sqrt{x}$$

$$x \ll 1 \quad \text{"} \quad (\sqrt{1+x}-1) = x/2$$

Aus Gleichung (25) und (35) folgt so entsprechend:

bei:	$bDL \gg 1$	$bDL \ll 1$
Gl. (25) gibt:	$G_P = k_2 S \sqrt{\frac{G_0}{k_2}} \frac{1}{\sqrt{DL}} = (23)$	$G_P = G_0 \frac{k_2 S}{k_1 X + k_2 S} = (19)$
Gl. (35) gibt:	$G_P = k_2 S \sqrt{\frac{G_0}{k_2}} \frac{1}{\sqrt{DL}} = (32)$	$G_P = G_0 \frac{k_2 S}{k_1 X} = (31)$

Die Bedingung $bDL \ll 1$ hat aber bei Gleichung (25) und (35) verschiedene Bedeutung. Die Näherungsgleichung (23) kann nämlich aus (25) nur erhalten werden, wenn neben $k_1 X$ auch $k_2 S$ klein gegen k_2 ist; das bedeutet, daß der G-Wert für die Produktbildung in diesem Fall gegen Null geht. Im anderen Grenzfall, der Anwendbarkeit von Gleichung (19), folgt, daß der G-Wert der Produktbildung nicht größer als G_0 werden kann. Dagegen gestatten die aus Gleichung (35) abgeleiteten Näherungsgleichungen (31) und (32) Werte von G_P , die auch größer als G_0 sein können.

Nach Gleichung (25) ist weiterhin G_P abhängig von der reziproken Wurzel aus der Dosisleistung, wenn Näherung (23) anwendbar ist, d.h. bei $G_P \rightarrow 0$, und unabhängig von der Dosisleistung, wenn Näherung (19) anwendbar ist, d.h. bei $G_P \rightarrow G_0$.

Der Exponent der Dosisleistungsabhängigkeit nach Gleichung (35) ist dagegen unabhängig von der Substratkonzentration und nur bestimmt durch das Verhältnis von $k_1 X$ zu k_2 . Eine gewisse Abhängigkeit von der Substratkonzentration könnte aber angenommen werden, wenn ein Teil der Verunreinigungen X von der Substratkonzentration abhängt.

Eine Darstellung unserer Meßergebnisse mit einer Gleichung der Form von Gleichung (25) und (35) ist in Tabelle 23 angegeben.

Tabelle 23)

Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen, ausgedrückt durch die Gleichung:

$$G_P = \frac{a}{DL} (\sqrt{1 + b DL} - 1)$$

Werte für a und b, wenn DL in Einheiten von (10^{18} eV $l^{-1} min^{-1}$) und G_P als (Anzahl Moleküle HCl pro 100 eV absorbierte Energie) eingesetzt wird.

	a =	b =
1 m Chloralhydratlösung:	1450	0,5
0,1 m "	145	2,87
0,01 m "	145	1,37
0,001 m "	145	0,662

(Anwendungsbereich: $1-20 \cdot 10^{18}$ eV $l^{-1} min^{-1}$).

Die in Tabelle 23 angegebenen Werte für a und b erfüllen die gemessene Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes dieser Chloralhydratlösungen, jedoch nicht völlig befriedigend. a und b lassen sich zwar weitgehend anpassen, sind aber nicht völlig unabhängig von der Dosisleistung (die Krümmung der berechneten Kurven stimmt mit der Krümmung der Meßkurven nicht genau überein).

Eine Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes der Chloralhydratlösungen -s. Abbildung 29- zeigt weitere Abweichungen der Meßkurven von dem aus Gleichung (25) oder (35) zu folgerndem Verhalten.

Im Bereich von 10^{-4} - 10^{-2} m könnte Gleichung (25) oder ihre Näherung (19) brauchbar sein, jedoch wird der G-Wert mit zunehmender Konzentration nicht konstant und nicht unabhängig von der Dosisleistung. Auch ist G (HCl) größer als G_0 .

Nach Gleichung (35) sollte G (HCl) proportional der Substratkonzentration sein, dieses Verhalten zeigen die Meßkurven erst bei Konzentrationen um ca 1 m (annähernd, vgl. Abbildung 31). Die Dosisleistungsabhängigkeit und die hohen G-Werte können mit Gleichung (35) erklärt werden, jedoch nicht die Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes bei kleinen und mittleren Konzentrationen.

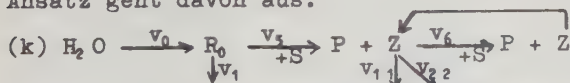
VIII) Kinetik der Produktreaktion als strahlungsinduzierte Kettenreaktion.

Die Diskussion von Gleichung (25) und (35) hat gezeigt:

- 1) Bei kleinen Konzentrationen (bis ca 10^{-4} m) ist die Kinetik als konkurrierende Radikal-Substratreaktion mit Gleichung (25) beschreibbar.
- 2) Das im Gebiet mittlerer Konzentrationen (10^{-3} - 10^{-2} m) aus Gleichung (25) zu folgernde Verhalten kommt nicht zum Vorschein, weil bei diesen Konzentrationen bereits eine Kettenreaktion auftritt, wobei aber die Konzentrationsabhängigkeit durch eine Kettenreaktion, die durch Gleichung (35) beschreibbar ist, auch nicht richtig wieder gegeben wird.
- 3) Bei hohen Konzentrationen (um 1 m) ist Gleichung (35), die eine Kettenreaktion beschreibt, näherungsweise gültig.

Die Kinetik erscheint also kompliziert, weil eine Kettenreaktion bereits in Erscheinung tritt, wenn noch nicht alle gebildeten freien Radikale mit dem Substrat reagieren. Weiterhin, weil die Kettenlängen nicht sehr groß sind (bis zu 10 oder 20).

Aus den Ausführungen über den Chemismus der HCl-Bildung ist zu folgern, daß die Kettenträger nicht die freien Radikale der Wasserzersetzung sind, wie der Ansatz für die Gleichung (35) behauptet, sondern Peroxide der in der Radikal-Substratreaktion gebildeten C-Radikale. Der folgende Ansatz geht davon aus.



Der Ansatz schließt folgende Reaktionen ein:

- 1) Bildung der freien Radikale. (v_0)
- 2) Nebenreaktion (erster Ordnung) der freien Radikale mit einer Verunreinigung (die bimolekulare Rekombination wird nicht berücksichtigt, um eine einfachere Gleichung zu erhalten; insbesondere bei etwas höheren Substratkonzentrationen ist dies wegen der hohen Reaktivität der freien Radikale auch gerechtfertigt). (v_1)

- 3) Produktbildung in der Radikal-Substratreaktion. (v_5)
unter gleichzeitiger Bildung eines Kettenträgers Z
- 4) Nebenreaktionen erster Ordnung des Kettenträgers Z. (v_{11})
- 5) Bimolekulare Rekombination des Kettenträgers Z, der
weniger reaktiv als die freien Radikale sein wird
und daher wahrscheinlich in höherer stationärer Kon-
zentration vorliegt. (v_{22})
- 6) Kettenreaktion von Z mit S zu P (+Z). (v_6)

Die übliche Ableitung gibt:

$$(36) \frac{dR_0}{dt} = G_0 DL - k_1 X R_0 - k_5 S R_0$$

$$(37) R_0 = \frac{G_0 DL}{k_1 X + k_5 S}$$

$$(38) \frac{dZ}{dt} = k_5 S R_0 - k_6 S Z + k_6 S Z - k_{11} X Z - k_{22} Z^2$$

$$(39) Z = \frac{k_{11} X}{2k_{22}} \left(\sqrt{1 + \frac{4 k_{22} k_5 S G_0 DL}{(k_{11} X)^2 (k_1 X + k_5 S)}} - 1 \right)$$

$$(40) \frac{dP}{dt} = k_5 S R_0 + k_6 S Z$$

$$(41) G_P = G_0 \frac{k_5 S}{k_1 X + k_5 S} + k_6 S \frac{k_{11} X}{2 k_{22}} \frac{1}{DL} \left(\sqrt{1 + \frac{4 k_{22} k_5 S G_0 DL}{(k_{11} X)^2 (k_1 X + k_5 S)}} - 1 \right)$$

Eine Produktbildung durch die angeregten Wassermoleküle wäre in Gleichung (41) als konzentrationsabhängige und dosisleistungsunabhängige Konstante zu addieren.

Die Gleichung (41) hat die Form:

$$G_P = G_0 f + \frac{\alpha}{DL} \left(\sqrt{1 + G_0 f DL B} - 1 \right)$$

Sie ist vereinfachbar:

$$1) \text{ wenn } G_0 f DL B \gg 1, \text{ zu (42) } G_P = G_0 f + k_6 S \sqrt{\frac{G_0 f}{k_{22}}} \frac{1}{\sqrt{DL}}$$

$$2) \text{ wenn } G_0 f DL B \ll 1, \text{ zu (43) } G_P = G_0 f + k_6 S \frac{G_0 f}{k_{11} X}$$

Dabei bedeutet:

$$\alpha = k_6 S \frac{k_{11} X}{2 k_{22}} \quad B = \frac{4 k_{22}}{(k_{11} X)^2} \quad f = \frac{k_5 S}{k_1 X + k_5 S}$$

Die Bedingung für die Vereinfachung zu (42) oder (43) heißt nur überwiegender Kettenabbruch erster oder zweiter Ordnung (bei f ca 1).

Nach Gleichung (41) ist die Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes bei kleinen Konzentrationen durch f , und bei großen Konzentrationen, wenn $f=1$, durch α bestimmt. Das Gebiet mittlerer Konzentrationen zeigt eine kompliziertere Abhängigkeit.

Wie im Abschnitt 13 "Chemismus der HCl-Bildung" ausgeführt wurde, sollte G_0 in Chloralhydratlösungen ca 20 sein. Ferner kann zunächst angenommen werden, daß f in der 0,1 m Chloralhydratlösung gleich 1 gesetzt werden darf. Dies kann auch aus der Darstellung der gemessenen Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes durch die Gleichung $G(HCl) = a + b DL^{-0,50}$ in Tabelle 19 (s.S. 66) gefolgert werden. Mit Hilfe von Gleichung (42) können nämlich die a -Werte der Tabelle 19 als $G_0 f$ interpretiert werden; so errechnet sich $f = 1$ für die 0,01 und 0,1 m Lösung und $f = 0,69$ für die 0,001 m Lösung. Unter Benützung dieser Werte für $G_0 f$ sind unsere Meßwerte mit der Gleichung (41) darstellbar und in Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 24)

Darstellung der Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes von 0,001 - 1 m Chloralhydratlösungen mit einer Gleichung der Form:

$$G_p = G_0 f + \frac{\alpha}{DL} (\sqrt{1 + G_0 f DL B} - 1)$$

1 m Lösung:	$G_0 f = 20$	$\alpha = 822$	$B = 0,05$
0,1m "	20	5,3	36,1
0,01 m "	20	3,4	19,8
0,001 m "	16,5	5,7	1,92

($G_0 f$ angesetzt, α und B berechnet).

Aus den Werten der Tabelle 24 ist zu entnehmen, daß an Stelle der Gleichung (41) deren Näherung (42) benützt werden darf, allerdings nicht für die 1 m Lösung. Die mit Gleichung (42) berechneten Werte für die 0,001 - 0,1 m Lösung stimmen naturgemäß mit denen der Tabelle 19 überein, denn Tabelle 19 gibt unsere Meßwerte ausgedrückt durch eine Gleichung der Form von Gleichung (42) an. In Tabelle 19 ist der a -Wert für

die 1 m Lösung mit 135 angegeben; durch Gleichung (42) interpretiert würde das einen sehr hohen G_0 -Wert bedeuten. Nun ist aber einenteils, nach Tabelle 24, Gleichung (42) für die 1 m Lösung nicht anwendbar (wegen Nichtvernachlässigbarkeit der Kettenabbruchreaktionen erster Ordnung), anderenteils muß gerade in der 1 m Lösung angenommen werden, daß hier G_0 nicht mehr konstant ist. Es ist in der 1 m Lösung wahrscheinlich die Voraussetzung der Definition von G_0 , nämlich daß die Reaktionsfolge Ionisierung $\rightarrow$ Radikaldiffusion aus dem Flüssigkeitskäfig (vgl. S. 80) ungestört durch das Substrat erfolgt, nicht mehr erfüllt (das bedeutet faktisch eine Erhöhung von G_0). Im gleichen Sinne würde auch eine Beteiligung angeregter Wassermoleküle an der Produktreaktion wirken (s. S. 96), die in den konzentrierteren Lösungen nicht unwahrscheinlich ist. Auch ist in der 1 m Lösung eine gewisse Änderung des Chemismus der HCl-Bildung zu erwarten. Während in verdünnten Lösungen die H-Atome wahrscheinlich zuerst mit O_2 zu HO_2 -Radikalen reagieren, ist in konzentrierteren Lösungen eine direkte Reaktion der H-Atome mit dem Substrat begünstigt (O_2 -Konzentration nur ca 10^{-4} m).

Der besonders hohe a-Wert der Tabelle 19 für die 1 m Lösung ist aber nicht nur auf eine Erhöhung von G_0 zurückzuführen; unter Umständen kann auch die Kettenabbruchreaktion erster Ordnung in konzentrierteren Lösungen zunehmen, wenn ein Teil der Verunreinigungen X aus dem Substrat selber stammt. Wenn aber $k_1 X$ nicht klein gegen k_2 ist, ist Näherungsgleichung (42) auch nicht anwendbar, was ja aus Tabelle 24 zu folgern war.

Der Ansatz der Gleichung (41) erlaubt die Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes der 0,001 - 1 m Chloralhydratlösung in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wiederzugeben. Auch ist die Konzentrationsabhängigkeit bei kleinen und bei großen Konzentration richtig entnehmbar. Das Mittelgebiet von 0,01 - 0,1 m zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit die qualitativ richtig durch Überlagerung beider Grenzfälle zu deuten ist. Quantitative Übereinstimmung ist so aber noch nicht erreichbar.

Abschnitt 15)

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

In dieser Arbeit wurde die Strahlenchemie verdünnter, luft-gesättigter, wässriger Lösungen organischer Chlorverbindungen studiert. Insbesondere wurde mit einer 124 kV Strahlung der G-Wert der HCl-Bildung in 0,001 - 1 m Chloralhydratlösungen in Abhängigkeit von der Dosisleistung (D_gL) gemessen.

Ziel dieser Arbeit war, unsere Kenntnisse über die Strahlenchemie dieser Lösungen zu erweitern und bestimmte einander widersprechende Angaben über die Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen zu klären.

Bei der Bestimmung des G-Wertes von Chloralhydratlösungen mit Röntgenstrahlen von 10-200 keV, erwies sich als nicht umgebar eine besonders genaue Ermittlung der bei Bestrahlung in den Lösungen absorbierten Energie, d.h. eine einwandfreie Dosimetrie.

Ausgehend von einer neuerdings gebräuchlichen exakteren Definition des Dosisbegriffs wurden die allgemein verwendeten Formeln zur Berechnung der absorbierten Energie aus einer Dosismessung exakt aus dem Schwächungsgesetz abgeleitet und ihr möglicher Anwendungsbereich an Hand dieser Ableitung kritisch besprochen. Weiterhin wurden die bei Verwendung der Röntgeneinheit im Gebiet von 10-200 keV zu erwartenden prinzipiellen Fehler diskutiert und die größere Genauigkeit eines chemischen Dosimeters in diesem Gebiet gezeigt.

Mit den nach den neuesten Angaben berechneten Energieabsorptionskoeffizienten der Lösungen und den abgeleiteten Gleichungen wurden die Umrechnungsfaktoren von Dosismessung auf absorbierte Energie berechnet, und für bestimmte, hier interessierende Strahlungen -deren mittlere effektive Quantenenergie nach verschiedenen Angaben geschätzt wurde- angegeben.

An Hand der abgeleiteten Gleichungen und unter Benützung der berechneten Umrechnungsfaktoren konnte gezeigt werden, daß die Angaben eines bestimmten Autors über den G-Wert von Chloralhydratlösungen zum Teil prinzipiell nicht richtig sein können.

Der von diesem Autor gemachte Fehler konnte dabei auf ungeeignete Dosimetrie (Röntgeneinheit) und Benützung eines nur im Gammagebiet gültigen Umrechnungsfaktors zurückgeführt werden.

Die eigenen Messungen zeigen sodann, daß bei besserer Dosimetrie (Frickedosimeter) und exakterer Umrechnung bessere Ergebnisse erhalten werden.

Die Bedingungen einwandfreier Dosimetrie, wie sie theoretisch abgeleitet wurden, sind durch einige Messungen überprüft worden (Abhängigkeit der Integraldosisleistung von der Schichtdicke) und zeigen, daß unsere Dosimetriefehler im gewählten Bereich nur einige Prozent betragen können.

In der Versuchsdurchführung hielten wir uns an eine übliche offene Arbeitstechnik, mit Verwendung von Bestrahlungsküvetten aus alkaliarmen Glas. Die Reinigung der Gefäße durch Ausdämpfen unmittelbar vor Gebrauch halten wir für empfehlenswert.

Die analytische Bestimmung der gebildeten Säure nahmen wir durch potentiometrische Titration vor. Dabei beobachteten wir eine kleine Verschiebung des Äquivalenzpunktes in der 1 m Chloralhydratlösung, die beim Titrieren gegen Indikatoren zu Fehlern führen kann. Die Bemerkung eines Autors, daß der Titrationsendpunkt in konzentrierten Chloralhydratlösungen unscharf wird, ist so erklärt. Durch Bestimmung des gebildeten Chlorids im Vergleich zur pH-Messung und potentiometrischen Titration haben wir gezeigt, daß die gebildete Säure praktisch als HCl angesehen werden kann.

Verschiedene Messungen des Verlaufs der Ausbeute-Dosiskurve von Chloralhydrat- und CCl_4 -Lösungen zeigten, daß der Kurvenverlauf bis ca $3 \cdot 10^{20}$ eV/l absorbierte **Energie** praktisch linear ist; erst bei höheren Dosen findet eine Abnahme der Steigung statt. Im geraden Teil der Kurve ist der G-Wert der HCl-Bildung eindeutig definiert. Untersuchungen des Schichtdickeneinflusses zeigen sodann, daß bei den gewählten Bedingungen der G-Wert weitgehend unabhängig von anderen Faktoren ist.

Unsere genaueren Messungen haben keine Induktionsperiode gezeigt, eine solche ist zwar verschiedentlich in der Literatur angegeben worden; wie wir zeigten, ist aber die angegebene Erklärung nicht stichhaltig. Wahrscheinlich sind die beobachteten Induktionsperioden durch Säureverluste bei kleinen Mengen Säure verursacht und die evtl. vorhandenen Induktionsperioden viel kleiner.

Wegen der bekannten Abhängigkeit des G-Wertes von der Temperatur (in Chloralhydratlösungen) haben wir alle G-Wertbestimmungen bei 25 °C vorgenommen, ähnlich wie einige andere Autoren.

Den G-Wert in Chloralhydratlösungen haben wir in Abhängigkeit von der Energiedosisleistung untersucht. Wegen der starken Dosisleistungsabhängigkeit dieser Reaktion und zu erwartenden Änderungen der Dosisleistung im Probevolum bei Änderung der geometrischen Bedingungen (durch die oft die Dosisleistungsänderung erzielt wird) oder bei Änderung der Strahlenqualität (was, wie hier gezeigt nicht statthaft ist) haben wir die Dosisleistungsänderung durch eine besonders einwandfreie Methode vorgenommen, nämlich durch Änderung des Anodenstroms der Röhre bei gleicher Spannung und gleichen geometrischen Bedingungen. Dabei haben wir eine Dosisleistungsabhängigkeit des G-Wertes in 0,001 - 1 m Chloralhydratlösungen gefunden, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann: $G(HCl) = \alpha DL^{-0,30}$ oder $G(HCl) = a + b DL^{-0,50}$. Dies wurde mit Gamma-, Betatron- und Betastrahlung von anderen Autoren in der 1 m Chloralhydratlösung bereits gefunden und ist in diesem Fall, wegen der hohen G-Werte, die eine Kettenreaktion sicher anzeigen, auch nicht verwunderlich. In den sehr verdünnten Lösungen war dies aber nicht zu erwarten. Ebenso wurde damit gezeigt, daß die von einem Autor im Röntgengebiet berichtete Dosisleistungsunabhängigkeit nicht auf einen Unterschied der Quantenenergien zurückgeführt werden kann. Die an den Ergebnissen dieses Autors im obigen, wegen seiner Dosimetrie, geübte Kritik ist damit auch experimentell bestätigt.

Die Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen haben wir den Meßkurven über die Dosisleistungsabhängigkeit verschieden konzentrierter Lösungen entnommen, weil nur Werte gleicher Energiedosisleistung miteinander verglichen werden können. Die Kurven zeigen vor allem das Fehlen eines konzentrationsunabhängigen Gebietes, welches nach der Radikaltheorie erwartet werden sollte. Es wird lediglich ein Gebiet geringerer Konzentrationsabhängigkeit beobachtet.

Nach den heutigen Ansichten haben wir einen plausiblen Mechanismus der HCl-Bildung in Chloralhydratlösungen in seinen Grundzügen aufgestellt. Danach werden in Radikal-Substratreaktionen HCl und C-Radikale gebildet, die C-Radikale geben in der luftgesättigten Lösung Peroxide, die eine zur HCl-Bildung führende Kettenreaktion eingehen. Ein typischer Bestandteil dieses Mechanismus ist die Abspaltung aller Cl-Atome von einem C-Atome, an dem ein Radikalangriff stattgefunden hat, durch nachgelagerte Reaktionen, die über leicht hydrolysierbare Zwischenverbindungen der Struktur $\text{..C}^{\text{Cl}}_{\text{O}}$ verlaufen.

Die kinetische Behandlung der gemessenen Dosisleistungs- und Konzentrationsabhängigkeit des G-Wertes von Chloralhydratlösungen zeigt, daß diese Lösungen insofern vom Normalfall der Radikaltheorie abweichen, als eine Kettenreaktion bereits in einem Konzentrationsgebiet auftritt, wo eine vollständige Ausnutzung der freien Radikale zur Produktbildung noch nicht erreicht ist. Mit dem kinetischen Ansatz einer strahlungsinduzierten Kettenreaktion lassen sich unsere Meßergebnisse im Konzentrationsbereich von 10^{-4} -1 m am besten wiedergeben. Die Übereinstimmung des kinetischen Ansatzes mit unseren Meßergebnissen ist in bestimmten Grenzfällen gut; im allgemeinen aber ist die Kenntnis der einzelnen Teilreaktionen (auch der Kettenabbruchreaktionen) zu gering, um einen den ganzen Konzentrationsbereich erfassenden exakten Ansatz aufzustellen.

Literaturverzeichnis:

- (1) W. MINDER, *Experientia* 4, 219 (1948)
- (2) " " *Disc. Farad. Soc.* 12, 305 (1952)
- (3) " " *Chimia*, 12, 17 (1958)
- (4) " " in: Mohler, *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen* (1958)
- (5) " " *Brit. J. Radiology* 24, 435 (1951)
- (6) J. TEPLY et al., *Proceedings of the second UN internat. conference on the peaceful uses of atomic energy*, Vol. 29, 71 (1958)
- (7) D. ARMSTRONG et al., *Proceed. of the sec. UN int. conf. on the peac. us. of at. en.* 29, 80 (1958)
- (8) TAPLIN et al., *Proceedings of the first UN int. conf. on the peac. us. at. en.*, Vol. 14, 227 (1956)
- (9) H. ANDREWS et al., *J. Chem. Phys.* 18, 1165 (1950)
- (10) G. FREEMAN et al., *Can. J. Chem.* 31, 1164 (1953)
- (11) " " " " " " 32, 322 (1954)
- (12) R. PLATFORD et al., *Can. J. Chem.* 37, 1022 (1959)
- (13) J. SCHWIBACH, *Diplomarbeit, Universität München* (1959)
- (14) R. GLOCKER, *Z. f. Phys.* 43, 827 (1927)
- " " " " " " 46, 845 (1928)
- (15) " " " " " " 136, 352 (1953)
- (16) " " et al., *Z. f. phys. Chem.* 13, 129 (1957)
- (17) ALLEN, *Phys. Rev.* 28, 907 (1926)
- (18) VICTOREEN, *J. appl. phys.* 14, 95 (1943)
- " " " " " 20, 1141 (1949)
- (19) D. LEA, *Action of radiation on living cells* (1955)
- (20) G. WHITE, *Nat. Bureau of Standards, Circ.* 583 (1957)
- (21) R. MCGINNIES, *NBS, Supplement to Circ.* 583 (1959)
- (22) B. PRICE, *Radiation shielding*, London (1957)
- (23) U. FANO, *Nucleonics* 11, (August) 1 (1953)
- (24) J. HAYBITTLE et al., *J. Chem. Phys.* 25, 1213 (1956)
- (25) A. LIECHTI u. MINDER, *Röntgenphysik* (1955)
- (26) J. WEISS et al., *Proc. first UN conf. peac. us.* 14, 179 (1956)
- (27) J. KOLTHOFF, *Die Maßanalyse* (1930)
- (28) J. MIKA, *Die Methoden der Maßanalyse* (1958)
- (29) J. KOLTHOFF, *Biochem. Z.* 168, 110 (1926)
- (30) D. BOLTZ, *Colorimetric determination of nonmetals* (1958)
- (31) G. KORTUM, *Kolorimetrie, Photometrie u. Spektrometrie* (1955)
- (32) F. DAINTON, *Rad. Res. Suppl.* 1, 1 (1959)
- (33) H. FRICKE, *J. Chem. Phys.* 6, 229 (1938)

Lebenslauf.

Ich bin am 20.2.1930 in Pfarrkirchen (Bayern), als Sohn von Jakob und Hedwig Schwibach, geboren worden. Seit 1938 lebt meine Familie in Mallersdorf (Bayern), wohin mein Vater als Beamter im technischen Dienst der Post versetzt wurde. Meine Eltern schickten mich 1941 in die Oberrealschule nach Landshut; dort legte ich 1950 die Reifeprüfung ab.

Das Studium der Chemie habe ich 1951 an der philosophisch-theologischen Hochschule in Regensburg begonnen. Als 1956 die dort befindliche Außenstelle der Abteilung Chemie der Universität München wieder aufgelöst wurde, setzte ich das Studium an der Universität in München fort.

Bis 1957 habe ich mein Studium als Werkstudent finanziert und dabei 23 Monate im Labor des städtischen Gaswerkes in Landshut (davon 8 Monate halbwöchentlich während des Semesters), 12 Monate bei den Farbenfabriken Bayer in Leverkusen (meist im Katalyselabor der A-Fabrik) und weitere 8 Monate (teilweise während des Semesters) bei verschiedenen anderen Stellen gearbeitet.

Das Vordiplom habe ich 1955, am Ende meines 7. Semesters, und das Hauptdiplom 1958, am Ende meines 13. Semesters, abgelegt. Die Diplomarbeit (über die Strahlenchemie wässriger Lösungen organischer Chlorverbindungen) habe ich im Institut für physikalische Chemie der Universität München, unter Leitung von Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab, durchgeführt und im Februar 1959 abgeschlossen.

